

## Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur $\text{CO}_2$ -Abtrennung aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke

Jan Steffen Eiberger







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

# Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke

Jan Steffen Eiberger

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 237

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-008-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 237

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2014)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-008-1

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.



## Kurzfassung

Bei globaler Betrachtungsweise stieg der Anteil der Kohle an der Energieerzeugung zuletzt schneller als der Anteil der erneuerbaren Energien. Zur Erreichung des langfristigen Klimaziels, die Erderwärmung auf 2°C zu begrenzen, stellt die Abscheidung und Speicherung bzw. Nutzung des bei der Verbrennung freigesetzten Kohlenstoffdioxids daher die entscheidende Brückentechnologie dar. Zur Abscheidung des Kohlenstoffdioxids aus dem Rauchgas gelten Membranverfahren aufgrund ihres potentiell geringeren Energiebedarfs als attraktive Alternative zur chemischen Wäsche. In Frage kommende Membranen müssen, neben geeigneten Trenn- und Permeationseigenschaften, eine hohe Stabilität unter Anwendungsbedingungen aufweisen. Von Polymermembranen ist bekannt, dass diese bei direktem Kontakt mit Rauchgas irreversibel geschädigt werden. Keramische Membranen könnten hier, aufgrund einer angenommenen höheren thermischen und chemischen Stabilität, im Vorteil sein. Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig sowohl mit der Entwicklung einer Silica-basierten Membran als auch mit der Untersuchung des Verhaltens der Membran unter anwendungsnahen Bedingungen.

Bei vereinfachter Betrachtungsweise lässt sich die Trennaufgabe bei der CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus dem Rauchgas auf eine CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung reduzieren. Aufgrund der geringen Unterschiede bezüglich Molekülmasse und kinetischem Durchmesser der beteiligten Gasmoleküle lässt sich eine Trennung nicht über einen Molekularsiebmechanismus oder Knudsen-Diffusion realisieren. Um dennoch einen selektiven Transport von CO<sub>2</sub> durch die Membran zu unterstützen, sieht der hier verfolgte Ansatz eine Steigerung der CO<sub>2</sub>-Affinität der Membran durch eine gezielte Oberflächenmodifikation mit Aminogruppen vor. Hierzu wird ein zweistufiger Entwicklungsansatz gewählt: Die Entwicklung einer porösen Silica-Schicht, gefolgt von einer Funktionalisierung der Porenwände mit Aminogruppen. Über ein Sol-Gel-Tauchbeschichtungsverfahren werden zunächst Silica-Schichten mit einer Dicke von unter 100 Nanometern auf keramische Träger abgeschieden. Durch den Einsatz eines kationischen Tensids als Templat werden gezielt für eine Oberflächenmodifizierung geeignete Poren in die Silica-Schicht eingebracht. Die abschließende Modifizierung wird unter Nutzung eines aminofunktionellen Silans sowohl über die Flüssig- als auch über die Gasphase ausgeführt. Untersuchungen der Permeationseigenschaften einzelner so hergestellter Membranen mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemischen zeigen, dass eine CO<sub>2</sub>-Anreicherung von 15 Vol.-% auf bis zu 79 Vol.-% (30°C) bzw. 67 Vol.-% (90°C) erreicht wird. Die CO<sub>2</sub>-Permeation liegt dabei bei etwa  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  womit die Membranen sehr gute Leistungen im Vergleich mit ähnlichen Membranen aus der Literatur aufweisen. Jedoch muss auf die noch eingeschränkte Reproduzierbarkeit der Aminmodifizierung hingewiesen werden.

Parallel zur Membranentwicklung werden zudem erstmals systematische Untersuchungen zum Alterungsverhalten keramischer Membranen unter anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wird im mit Steinkohle befeuerten Block 7 des Rheinhafen-Dampfkraftwerks Karlsruhe (EnBW) sowie im Block K des Braunkohlekraftwerks Niederaußem (RWE), jeweils hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage, ein Membranprüfstand betrieben. Die durch den direkten Kontakt mit dem Rauchgas hervorgerufenen Veränderungen an den Membranen, wie etwa die Ausbildung eines Filterkuchens, die Verblockung von Poren oder die Korrosion der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, werden mit den jeweils im Rauchgas herrschenden Bedingungen korreliert und ihre Entstehung erklärt. Die gesammelten Erkenntnisse stellen so einen wichtigen Beitrag für die gezielte Ausrichtung der weiteren Forschung an Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung dar, da aus ihnen konkrete Maßnahmen zur Vermeidung der beobachteten Phänomene abgeleitet werden können.

## Abstract

From a global perspective the share of coal in energy production currently grows faster than the share of renewable energy. Carbon dioxide capture and storage from energy-related sources therefore is the key technology to bridge the gap until we have succeeded in establishing a sustainable energy supply. Membrane-based systems to capture CO<sub>2</sub> from flue gas streams are considered a promising alternative to conventional absorption technology due to potentially lower efficiency penalty. Apart from showing adequate selectivity and permeability, suitable membranes have to be thermally stable and chemically resistant under application conditions. Direct contact with flue gas irreversibly damages polymer membranes. Ceramic membranes in contrast may have an advantage over polymer membranes because of an assumed superior resistance. Against this background this thesis focuses on the development of a silica-based membrane as well as on the study of its behavior under real flue gas conditions.

From a simple point of view the separation task in the flue gas can be reduced to a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. Due to little differences regarding their molecular mass and kinetic diameter, separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> cannot be achieved using molecular sieving or Knudsen diffusion. This research investigates the possibility of CO<sub>2</sub> selective transport through a silica membrane whose affinity towards CO<sub>2</sub> is enhanced by amine modification. For this a two-step approach is followed: First the development of a silica layer with suitable pore size and second post-synthesis grafting of aminofunctional silanes on the pore walls. Pore size tailoring is aspired by blending silica sol with a cationic tenside acting as surfactant template molecule. The blended sol is applied on ceramic support disks using a dip-coating process. Thermal treatment leads to the decomposition of template molecules, leaving small mesopores. After thermal treatment the layer thickness is below 100 nanometers. Liquid- and gas-phase deposition techniques are employed in post-synthesis grafting of aminofunctional alkoxysilanes on the pore walls of such membranes. Using a binary CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture to probe the gas permeation characteristics, individual membranes exhibit a relative enrichment of CO<sub>2</sub> in the permeate stream with respect to the feed from 15 up to 79 vol% at 30°C and 67 vol% at 90°C. CO<sub>2</sub> permeance is approximately  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  which is high in comparison with literature values from similar membranes. However, reproducibility of the post-synthesis grafting process is still limited.

In parallel to the membrane development, the degradation behavior of ceramic membranes in direct contact with flue gas is systematically investigated for the first time. For this purpose a test rig is built up in the lignite-fired RWE power station "Kraftwerk Niederaußem" as well as in the hard-coal fired EnBW station "Rheinhafen-Dampfkraftwerk", in each case after the flue gas desulfurization plant. Membrane alterations caused by the flue gas exposition such as the formation of a filter cake, pore blocking, corrosion and phase transformations are correlated with the particular flue gas conditions and underlying mechanisms are explained. These findings are an important contribution for ongoing, target-oriented membrane development since they allow the development and implementation of specific procedures to prevent membrane degradation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1	CO <sub>2</sub> -Abscheidung und -Speicherung.....	5
2.1.1	Rauchgasdekarbonisierung .....	5
2.1.2	CO <sub>2</sub> -Abscheideverfahren .....	7
2.2	Wechselwirkungen von CO <sub>2</sub> mit Aminogruppen .....	14
2.3	Membranherstellung .....	15
2.3.1	Herstellung mesostrukturierter dünner Silica-Schichten.....	15
2.3.2	Funktionalisierung von Silica mit organischen Gruppen.....	20
2.4	CO <sub>2</sub> -Abscheidung mittels aminofunktionalisiertem Silica .....	26
2.4.1	Diskontinuierliche Abscheidung von CO <sub>2</sub> durch Adsorption/Desorption .....	26
2.4.2	Kontinuierliche Abscheidung von CO <sub>2</sub> durch Membranen .....	29
2.5	Ableitung der Zielsetzung der Arbeit aus dem Stand der Technik .....	35
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung.....</b>	<b>39</b>
3.1	Membranherstellung .....	39
3.1.1	Substrat.....	39
3.1.2	Zwischen- und Topschichten .....	40
3.1.3	Tangentiales Tauchbeschichten .....	42
3.1.4	Aminofunktionalisierung .....	43
3.2	Charakterisierungsmethoden .....	45
3.2.1	Rheometrie .....	45
3.2.2	Permporosimetrie .....	46
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDS) .....	48
3.2.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	49
3.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	50
3.2.6	N <sub>2</sub> -Sorption .....	50
3.2.7	Helium-Pyknometrie.....	51
3.2.8	Gaspermeationsmessungen .....	52

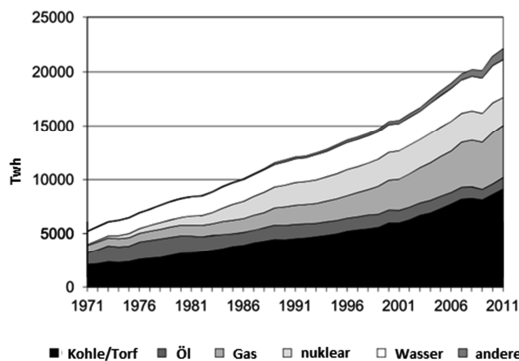


3.2.9	Laser-Ellipsometrie .....	56
3.2.10	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	56
3.2.11	ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS) .....	57
3.3	Auslagerung von Membranen im Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke .....	60
3.3.1	Aufbau des Membranprüfstands und Position im Kraftwerk .....	60
3.3.2	Versuchs- und Probenübersicht .....	64
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>67</b>
4.1	Charakterisierung poröser Silicamembranen .....	67
4.1.1	Sol-Charakterisierung .....	67
4.1.2	Xerogel-Charakterisierung .....	68
4.1.3	Schicht-Charakterisierung .....	77
4.1.4	Zusammenfassung, Bewertung und Schlussfolgerungen .....	85
4.2	Charakterisierung aminofunktionalisierter Silica-Materialien .....	88
4.2.1	Chemische Charakterisierung .....	89
4.2.2	Charakterisierung der Gaspermeationseigenschaften .....	94
4.2.3	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Bewertung .....	103
4.3	Auslagerung von Membranen im Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke .....	104
4.3.1	Rauchgaszusammensetzung und -parameter während der Versuche .....	105
4.3.2	Nachuntersuchung mesoporöser Zwischenschichten .....	108
4.3.3	Nachuntersuchung von Proben mit Silicaschicht .....	118
4.3.4	Permeationsverhalten aminofunktionalisierter Silica-Membranen .....	126
4.3.5	Zusammenfassung, Bewertung und Schlussfolgerungen .....	127
4.4	ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS) .....	139
4.4.1	Ergebnisse .....	139
4.4.2	Abschließende Diskussion .....	143
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>145</b>
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>151</b>
<b>7</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>161</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Als Hauptgrund für die globale Erwärmung wird allgemein die anthropogene Verstärkung des Treibhauseffekts durch die Emission von Treibhausgasen angesehen. Die Erwärmung ist dabei maßgeblich auf den sich stetig beschleunigenden Anstieg der Konzentration des Treibhausgases CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre zurückzuführen<sup>[1-3]</sup>. Dessen Konzentration ist seit vorindustrieller Zeit um etwa 40 % angestiegen und erreichte im Mai 2013 erstmals eine Konzentration von 400 ppm (Manua Loa Observatorium, Hawaii).

Der Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre ist dabei in erster Linie auf die Verbrennung fossiler Energieträger zurückzuführen<sup>[3]</sup>. Hier spielen vor allem die Erzeugung von elektrischer Energie und Wärme eine dominierende Rolle. Der CO<sub>2</sub>-Ausstoß hat sich in diesem Sektor zwischen 1990 und 2011 nahezu verdoppelt und trug im Jahr 2011 mit 42 % zum weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoß bei<sup>[4]</sup>. Bei der Erzeugung elektrischer Energie wird nach wie vor weltweit auf die Verbrennung fossiler Energieträger gesetzt (siehe Abbildung 1-1). 2010 wurden 67 % der elektrischen Energie durch den Einsatz fossiler Energieträger erzeugt, allein 41 % durch die Verbrennung von Kohle<sup>[5]</sup>.



**Abbildung 1-1:**  
Entwicklung der weltweiten Stromerzeugung  
nach Quellen (modifiziert nach [4]).

Bis ins Jahr 2035 wird eine gegenüber heute um etwa 70 % gestiegene Nachfrage nach elektrischer Energie vorausgesagt<sup>[5]</sup>. Gerade in Entwicklungsländern wie China oder Indien wird die steigende Nachfrage nach Energie überwiegend durch die Ausbeutung fossiler Energieträger, insbesondere Kohle, gedeckt<sup>[4]</sup>. Fossile Energieträger werden daher auch in absehbarer Zukunft den Großteil des stetig wachsenden Energiebedarfs der Welt decken.

Es ist absehbar, dass alleine der effizientere Umgang mit fossilen Energieträger nicht ausreichen wird, um den Ausstoß des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  nachhaltig einzudämmen. Vor diesem Hintergrund muss die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und -Speicherung (engl. Carbon Capture and Storage, kurz CCS) des bei der Verbrennung fossiler Energieträger freigesetzten Treibhausgases als die entscheidende Technologieoption für das Erreichen langfristiger Klimaziele angesehen werden. Sollte sich die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und -Speicherung im kommenden Jahrzehnt nicht in der Fläche durchsetzen, wird davon ausgegangen, dass sich das Erreichen des langfristigen Klimaziels - die Erderwärmung auf  $2^\circ\text{C}$  zu begrenzen - nur noch durch einen radikalen Umbau des bestehenden Kraftwerksparks erreichen ließe<sup>[5]</sup>.

Verfahren zur  $\text{CO}_2$ -Abscheidung die auf die Entwicklung neuer Kraftwerkskonzepte setzen haben den Nachteil, dass diese auf den bereits bestehenden konventionellen Kraftwerkspark nicht angewandt werden können. Gegenüber der Entwicklung neuer Kraftwerkskonzepte hat die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke den Vorzug, dass auch ältere Kraftwerke nachgerüstet werden können. In diesem, auch Post-Combustion-Verfahren genannten Prozess, könnte der Einsatz von geeigneten Membrantechnologien entscheidende Vorteile gegenüber alternativen Abscheideverfahren, wie etwa der Aminwäsche, aufweisen. Insbesondere mögliche geringere Wirkungsgradeinbußen werden hier häufiger als potentieller Vorteil genannt<sup>[6-9]</sup>. Während Polymermembranen im Labor aussichtsreiche Trenneigenschaften aufweisen, konnte bereits gezeigt werden, dass diese bei direktem Kontakt mit Rauchgas irreversibel geschädigt werden<sup>[10]</sup>. Keramische Membranen könnten hier Vorteile gegenüber Polymermembranen aufweisen. Bislang jedoch sind keine keramischen Membranen mit aussichtsreichen Trenneigenschaften verfügbar. Zudem fehlen Studien, die sich mit dem Verhalten keramischer Membranen im Rauchgas auseinandersetzen.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung einer Silica-basierten Membran mit geeigneten Trenneigenschaften. Bei einer stark vereinfachten Betrachtung lässt sich die Trennaufgabe auf eine  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Trennung reduzieren. Aufgrund der geringen Unterschiede bezüglich Molekülmasse und kinetischem Durchmesser der beteiligten Gasmoleküle lässt sich eine Trennung nur schwer über einen Molekularsiebmechanismus oder Knudsen-Diffusion realisieren. Die  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Trennung soll daher unterstützt werden durch eine Funktionalisierung der Porenoberfläche mit Aminogruppen. So soll erreicht werden, dass bevorzugt  $\text{CO}_2$  adsorbiert und über Oberflächendifusionsprozesse entlang der Porenwände durch die Membran transportiert wird. Die Funktionalisierung von porösem Silica mit Aminogruppen fand in den letzten Jahren für verschiedenste



Anwendungen zunehmend mehr Beachtung. Speziell im Bereich der Membranentwicklung liegen jedoch nur sehr vereinzelt Veröffentlichungen vor<sup>[11-16]</sup>. Inwieweit die Funktionalisierung mit Aminogruppen auch für die Entwicklung von Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung aussichtsreich ist, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht und diskutiert. Die Entwicklung der aminofunktionalisierten Silica-Membran erfolgt dabei auf planaren  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substraten mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht, die sich nahezu defektfrei und mit guter Reproduzierbarkeit herstellen lassen. Die Zwischenschicht und die eigentliche Membran werden über Sol-Gel Tauchbeschichtungsverfahren erzeugt. Durch den Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Templat wird in der Silica-Topschicht die für eine Aminofunktionalisierung geeignete Porenstruktur erzeugt. Die Funktionalisierung selbst wird sowohl über die Flüssig- als auch über die Gasphase realisiert.

Neben aussichtsreichen Gasdurchflussraten und Selektivitäten ist die Stabilität des Membransystems unter Anwendungsbedingungen das entscheidende Kriterium. Das Membransystem muss unter Einsatzbedingungen soweit stabil sein, dass wirtschaftlich vernünftige Standzeiten erreicht werden können. Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf der Untersuchung der Alterung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membranen unter anwendungsnahen Bedingungen. Als aussichtsreichste Position für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung gilt allgemein, vor allem aufgrund der dort herrschenden relativ milden Bedingungen, eine Anordnung hinter der Rauchgasreinigung, unmittelbar bevor das Rauchgas in die Atmosphäre entlassen wird. Hier herrschen moderate Temperaturen von unter 100°C bei annähernd Atmosphärendruck. Jedoch muss die Membran mit hohen Wasserdampfanteilen, Staub und Spurengasen wie SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> zurechtkommen. An dieser Position wird im Rahmen dieser Arbeit im mit Steinkohle befeuerten Block 7 des Rheinhafen-Dampfkraftwerks (EnBW) sowie im Block K des Braunkohlekraftwerks Niederaußem (RWE) ein Membranprüfstand betrieben, um die entwickelten Membransysteme unter realen Einsatzbedingungen zu testen. Hierzu wird der im Rahmen des METPORE Projekts gebaute Membranprüfstand<sup>[17]</sup> weiterentwickelt, so dass erstmals systematische Untersuchungen der Alterung keramischer Membranen unter Post-Combustion Bedingungen durchgeführt werden können.

Als dritter Schwerpunkt wird ein Problem angegangen, das bei der Entwicklung Silica-basierter Gastrennmembranen generell auftritt. Das weitgehende Fehlen analytischer Verfahren zur Bestimmung der Porengrößenverteilung im sub-Nanometerbereich dünner Schichten führt zu einem mangelnden Verständnis dafür, wie sich beispielsweise eine Änderungen der Prozessparameter, die Dotierung des Materials, Alterung oder eben auch

eine Oberflächenfunktionalisierung auf die Mikrostruktur des Materials auswirken. Eine aussichtsreiche Methode für eine Untersuchung von Poren im sub-Nanometerbereich ist die Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS). Konventionelle Laboraufbauten erlauben jedoch nur Volumenuntersuchungen. Zur Untersuchung dünner Schichten ist der Einsatz moderierter Positronen als Sondenstrahl erforderlich. Der seit dem Frühjahr 2013 externen Nutzergruppen zur Verfügung stehende Versuchsaufbau im Positronenlabor des Elektronenlinearbeschleunigers am Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf erfüllt diese Voraussetzung und erlaubt somit grundsätzlich eine tiefenaufgelöste Aussage zur Porengrößenverteilung im Nanometer- und sub-Nanometerbereich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Strahlzeit beantragt, erstmals tiefenaufgelöste Messungen an Silica-basierten Membranen durchgeführt und die Tauglichkeit der Methode zur Untersuchung gradiert aufgebauter Mehrschichtmembranen bewertet.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten Verbundprojekts METPORE II "Nanostrukturierte, metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken" (Förderkennzeichen 03ET2016A).

## 2 Grundlagen

### 2.1 CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung

Bei der Erzeugung elektrischer Energie wird, bei globaler Betrachtungsweise, nach wie vor vorzugsweise auf die Verbrennung fossiler Energieträger gesetzt<sup>[4]</sup>. Nahezu die Hälfte des Anstiegs der globalen Energienachfrage des letzten Jahrzehnts wurde durch den Einsatz von Kohle gedeckt. Der Anteil der Kohle an der Energieproduktion stieg damit schneller als die Energieerzeugung durch erneuerbare Energien<sup>[5]</sup>. Dieser Trend wird sich der Internationalen Energieagentur (IEA) zufolge auch in den kommenden Jahrzehnten fortsetzen<sup>[4, 18]</sup>. Sollte sich daher die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung im kommenden Jahrzehnt nicht in der Fläche durchsetzen, ließe sich das Erreichen des langfristigen Klimaziels - die Erderwärmung auf 2°C zu begrenzen - nur noch durch einen dann konsequenten Einsatz anderer klimafreundlicher Technologien beim Neubau von Kraftwerken erreichen. Zudem müsste ein vorzeitiges Abschalten fossiler Kraftwerke in Kauf genommen werden<sup>[5, 19]</sup>.

Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung umfasst drei Prozessschritte: Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Kraftwerk, die CO<sub>2</sub>-Verflüssigung und den Transport zur Lagerstätte, und schließlich die unterirdische CO<sub>2</sub>-Speicherung. Hinsichtlich des ersten Schritts, der Abscheidung von CO<sub>2</sub>, werden drei unterschiedliche Verfahrensvarianten erwogen: Die Brenngasdekarbonisierung (engl. pre-combustion capture), die Verbrennung mit Sauerstoff (engl. oxyfuel-combustion) und die Rauchgasdekarbonisierung (engl. post-combustion capture).

Die beiden erstgenannten Varianten setzten die Entwicklung neuer Kraftwerkskonzepte voraus und besitzen damit den Nachteil, dass sie nicht auf den bereits bestehenden, konventionellen Kraftwerkspark angewandt werden können. Die dritte Variante, die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke, besitzt dagegen den Vorzug, dass auch ältere Kraftwerke nachgerüstet werden können. Auf diese, für diese Arbeit relevante Variante, wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

#### 2.1.1 Rauchgasdekarbonisierung

Bei der Rauchgasdekarbonisierung wird das CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke abgeschieden. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 2-1 dargestellt. Die bei



der Verbrennung eines fossilen Energieträgers mit Luft entstehende Wärmeenergie wird zur Dampferzeugung genutzt. Der heiße Wasserdampf treibt eine Turbine an, diese wiederum einen Generator der Strom erzeugt. Das beim Verbrennungsprozess entstehende Rauchgas wird nach einer Reinigung in die Atmosphäre entlassen.

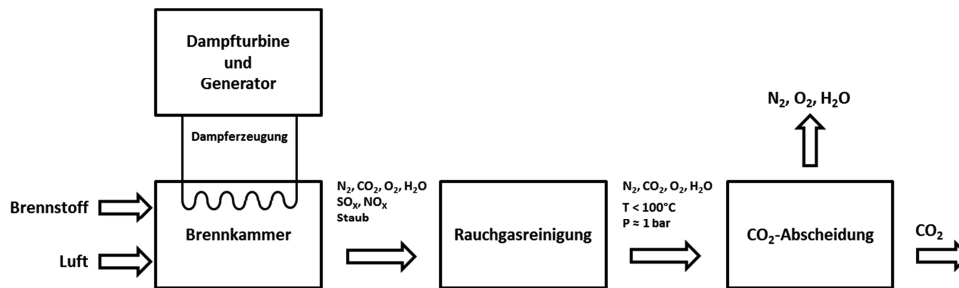


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Rauchgasdekarbonisierungsverfahrens (engl. post-combustion capture). Die  $CO_2$ -Abscheidung erfolgt nach der Verbrennung aus dem gereinigten Rauchgas.

Bei modernen Kraftwerken umfasst die Rauchgasreinigung drei Schritte: die Entstickung, die Entstaubung und die Entschwefelung. Diese Schritte sollen im Folgenden mit Blick auf den Block K des Braunkohlekraftwerks Niederaußem der RWE AG erläutert werden. Dort wurden die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungsversuche unternommen.

**Entstickung:** Eine Reduktion der Stickoxidemissionen lässt sich entweder durch feuerungstechnische Maßnahmen<sup>[20, 21]</sup>, wie dies in Niederaußem der Fall ist, oder durch der Verbrennung nachgeschaltete Reinigungsstufen realisieren. Im Fall der nachgeschalteten Reinigung geschieht dies durch eine katalytische Umsetzung der Stickoxide mit Ammoniak zu Wasser und Stickstoff. Als Katalysator wird meist Titandioxid mit Zusätzen aus Vanadium-, Wolfram- und Molybdänverbindungen eingesetzt<sup>[22]</sup>.

**Entstaubung:** Die Staubabscheidung lässt sich über mechanische und elektrische Verfahren realisieren. In Niederaußem arbeitet ein mehrstufiger Elektrofilter. Bei den elektrischen Verfahren erfolgt die Abscheidung durch Einwirken eines elektrischen Feldes, in welchem die Staubpartikel aufgeladen werden. Die aufgeladenen Teilchen wandern in der Folge zu Niederschlagselektroden, von wo sie abgereinigt werden können<sup>[22]</sup>.

*Entschwefelung:* Die Entschwefelung wird in Niederaußem, wie in den meisten Kraftwerken weltweit, im Nassverfahren durchgeführt. Hierzu wird das abgekühlte Rauchgas in einem Waschturm mit einer Kalklösung besprüht. Schwefeldioxid löst sich in der Folge in der Waschlöslichkeit und wird zu Calciumsulfit umgesetzt. Durch Einblasen von Luft in die sich im unteren Teil des Waschturms ansammelnde Lösung wird das Calciumsulfit zu Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) umgesetzt<sup>[22]</sup>. Im Block K des Kraftwerks Niederaußem wird ein Teilstrom des Rauchgases zu der als Pilotanlage konzipierten Rauchgasentschwefelungsanlage REAplus geführt. Diese Anlage zielt auf höhere Abscheidegrade von SO<sub>2</sub> und Staub ab, als diese bisher mit konventionellen Wäschern erreicht werden. Realisiert wird dies im Wesentlichen durch einen verbesserten Kontakt des Rauchgases mit der Kalksteinsuspension im Wäscher sowie einem nachgeschalteten Nasselektrofilter. Nach Angabe von RWE können so SO<sub>2</sub>-Gehalte von < 10 mg/m<sup>3</sup> und Staubgehalte von < 1 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Diese Werte liegen um etwa eine Größenordnung unter den Werten, die mit Anlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, erreicht werden. Die Anlage wurde gebaut, um für eine nachgeschaltete Pilotanlage zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Aminwäsche entsprechend konditioniertes Rauchgas zur Verfügung zu haben. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungsversuche wurde der Membranprüfstand unmittelbar nach der REAplus positioniert.

Für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung wird generell eine Position hinter der Rauchgasreinigung als am aussichtsreichsten angesehen, da dort die mildesten Bedingungen herrschen. Hauptbestandteile des Rauchgases sind an dieser Position Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Wasserdampf. Der Anteil an Kohlenstoffdioxid hängt im Wesentlichen von der Art des eingesetzten Primärenergieträgers ab. Bei der Verbrennung von Kohle wird eine Konzentration von etwa 12 - 14 Vol.-% Kohlenstoffdioxid erreicht. Bei der Verbrennung von Gas liegt dieser Wert mit etwa 8 - 10 Vol.-% deutlich niedriger. Genaue Angaben zur Zusammensetzung des Rauchgases finden sich in den Kapiteln 3.3.1 und 4.3.1.

### **2.1.2 CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren**

Die speziellen Rahmenbedingungen die für die Abscheidung von Kohlenstoffdioxid zur Rauchgasdekarbonisierung gelten, sind - unabhängig vom gewählten Verfahren - technisch aufwändig und kostenintensiv.

Rauchgas enthält, je nach Kraftwerkstyp, maximal etwa 15 Vol.-% CO<sub>2</sub>. Da der im Rauchgaskanal herrschende Druck nur minimal über Atmosphärendruck liegt, erreicht der

CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Optimalfall lediglich etwa 150 hPa<sup>[23]</sup>. Die daraus resultierende geringe Triebkraft für Separationsverfahren erfordert für den Einsatz von Membranverfahren aufwändige Kompressions- oder Vakuumtechnik. Zudem müssen die Abscheideverfahren in der Lage sein, sehr große Volumenströme verarbeiten zu können. So emittiert ein kohlebefeuertes Kraftwerk mit einer durchschnittlichen Leistung von 600 MW<sub>e</sub> etwa 500 m<sup>3</sup> Rauchgas pro Sekunde. Bei einem Anteil von 13 Vol.-% Kohlenstoffdioxid summiert sich das auf 11000 t CO<sub>2</sub> pro Tag<sup>[6]</sup>. Für viele Verfahren ist zudem problematisch, dass Rauchgas neben N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> auch Wasserdampf, Sauerstoff sowie in geringerem Umfang weitere Verunreinigungen wie Staub, Schwefeldioxid und Stickoxide enthält. Diese Verunreinigungen machen gegebenenfalls weitere Aufbereitungsschritte des Rauchgases vor der eigentlichen CO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendig. Die Temperatur des Rauchgases ist mit < 100°C nach der Rauchgasreinigung verhältnismäßig niedrig, führt bei Polymermembranen jedoch bereits zu einer deutlichen Abnahme der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität<sup>[17, 24]</sup>.

Für die Rauchgasdekarbonisierung in Frage kommende Abscheideverfahren lassen sich grob in vier Gruppen einteilen:

- 1) Chemische oder physikalische Absorption von CO<sub>2</sub> in einem flüssigen Absorptionsmittel (Waschlösung)
- 2) Chemische oder physikalische Adsorption von CO<sub>2</sub> an einem festen Adsorptionsmittel
- 3) Selektiver Transport von CO<sub>2</sub> durch eine Membran
- 4) Kryogene Separation

Bei den Verfahren der ersten beiden Gruppen wird das Rauchgas zyklisch in Kontakt mit dem Sorptionsmittel gebracht. Während des Kontakts wird CO<sub>2</sub> sorbiert. In einem zweiten Prozessschritt wird das CO<sub>2</sub> durch Druckabsenkung oder Temperaturerhöhung wieder abgegeben, wodurch das Sorptionsmittel für einen erneuten Einsatz regeneriert wird. Technisch erprobte, kommerziell erhältliche Verfahren finden sich vor allem in der ersten Gruppe. Auf kurze und mittlere Sicht wird hier die auf chemischer Absorption beruhende Aminwäsche als aussichtsreichstes Verfahren für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Rauchgasen gehandelt. An dieser Technik müssen sich alternative Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung messen. Verfahren aus der zweiten Gruppe, die auf chemischer- oder physikalischer Adsorption beruhen, sind momentan noch nicht ausgereift. Als aussichtsreich gelten hier unter anderem Pulverschüttungen aus aminofunktionalisiertem mesoporösen Silica-Materialien, auf die aufgrund ihrer Relevanz für diese Arbeit an anderer Stelle noch

detaillierter eingegangen werden wird. Die dritte Variante, der Einsatz von Membranverfahren, die auf dem selektiven Transport von  $\text{CO}_2$  durch eine Membran beruhen, wird aufgrund energetischer Vorteile und einfacherer Prozessführung als aussichtsreichste Alternative zur Aminwäsche behandelt. Bei der kryogenen Separation schließlich wird  $\text{CO}_2$  physikalisch durch Auskondensation aus dem Gasgemischen abgetrennt. Im Bereich der Rauchgasdekarbonisierung könnte die kryogene Separation als letzte Stufe in einem mehrstufigen Prozess, beispielsweise in Kombination mit Membranverfahren, zum Einsatz kommen.

Im Folgenden wird zunächst kurz näher auf das Verfahren der Aminwäsche eingegangen, da dieses den aktuellen Stand der Technik definiert. Im Anschluss wird der augenblickliche Stand der Entwicklung im Bereich  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -selektiver Membranen zusammengefasst und der im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Entwicklung einer  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -selektiven Membran skizziert.

#### **2.1.2.1 Aminwäsche**

Bei diesem bereits 1930 patentierten Verfahren<sup>[25]</sup> handelt es sich um eine seit Jahrzehnten bewährte Technik zur Abscheidung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und anderen sauren Gasbestandteilen aus Gasgemischen. Auch wenn im Hinblick auf einen Einsatz zur Rauchgasdekarbonisierung noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Prozessführung und der verwendeten Waschlösungen besteht<sup>[23, 26]</sup>, ist es dennoch das einzige Verfahren, das ausgereift genug erscheint, um kurzfristig eingesetzt werden zu können<sup>[26]</sup>.

Bei der Aminwäsche wird das Rauchgas in Kontakt mit einer wässrigen Lösung von Alkylaminen, beispielsweise Monoethanolamin (MEA), gebracht. Der Waschprozess erfolgt bei Temperaturen von etwa 40 bis 65°C<sup>[22]</sup>.  $\text{CO}_2$  wird durch das Eingehen reversibler chemischer Bindungen mit den in der Waschlösung enthaltenen Aminogruppen absorbiert. Auf die Reaktionen von  $\text{CO}_2$  mit Aminogruppen wird in Kapitel 2.2. noch näher eingegangen. Die Desorption des gebundenen  $\text{CO}_2$  wird in einem zweiten Schritt durch Strippung mit Wasserdampf bei 100 bis 120°C erreicht<sup>[26]</sup>. Die so regenerierte Waschlösung kann wieder eingesetzt werden. Als nachteilig werden die Degeneration der Waschlösung durch Oxidation und irreversible Reaktionen mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ , eine Sekundäremission von Bestandteilen der Waschlösung in die Umwelt sowie insbesondere der hohe Energiebedarf für die Regeneration der Waschlösung angesehen. Der mit dem Einsatz einer Aminwäsche verbundene Wirkungsgradverlust der Kraftwerke wird in der Literatur mit 8 - 15 Prozentpunkten angegeben<sup>[27, 28]</sup>.

### 2.1.2.2 Membranverfahren

Einfachere Prozessführung, modularer Aufbau, bessere Umweltverträglichkeit und besonders ein potentiell geringerer Energiebedarf lassen Membranverfahren als eine attraktive Alternative zur Aminwäsche erscheinen. Dies gilt insbesondere wenn lediglich eine partielle CO<sub>2</sub>-Abscheidung mit anschließender stofflicher Verwertung von CO<sub>2</sub> angestrebt ist.

Bei einer stark vereinfachten Betrachtung lässt sich die Trennaufgabe bei der Rauchgasdekarbonisierung auf eine CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung reduzieren, weshalb CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität und CO<sub>2</sub>-Permeationsrate mit die wichtigsten Kriterien zur Beurteilung der Funktionalität der Membranen darstellen. Die Membranen müssen zudem auch unter Anwendungsbedingungen eine zum Erreichen wirtschaftlicher Standzeiten ausreichend hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität aufweisen. Aufgrund der benötigten großen Membranflächen müssen die Membranen nicht zuletzt preisgünstig großtechnisch herstellbar sein.

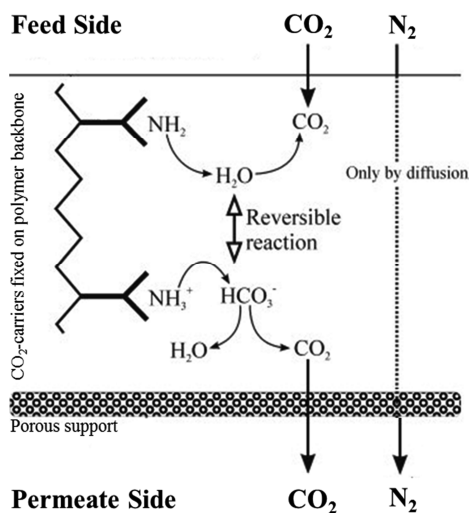
### Polymermembranen

Erste Prozesssimulationen, die von einem einstufigen Membranprozess zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung ausgingen, kamen einhellig zu dem Schluss, dass die am Markt erhältlichen Membranen nicht wettbewerbsfähig gegenüber der Aminwäsche sind<sup>[7, 8, 29, 30]</sup>. In neueren Studien wurden dagegen auch mehrstufige Membranprozesse sowie Hybrid-Prozesse, bei denen Membranprozesse mit anderen Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung kombiniert wurden, berücksichtigt. Diese Prozesse weisen auch mit den bereits heute am Markt erhältlichen Membranen energetische Vorteile gegenüber der Aminwäsche auf<sup>[6, 31-34]</sup>.

Am Markt erhältliche Polymermembranen wie Polyactive<sup>®[35-38]</sup> und Polaris<sup>TM[6]</sup> erreichen bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten > 40 und CO<sub>2</sub>-Permeationsraten von etwa  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Die Permeationseigenschaften dieser elastischen Polymere werden auf CO<sub>2</sub>-affine Polyethylenoxid (PEO)-Gruppen zurückgeführt. Neben diesen kommerziellen Membranen befinden sich eine Reihe neuer Polymermembrantypen im Entwicklungsstadium. Von Low et al. wurden zwei besonders aussichtsreiche Typen von neuartigen Membranen identifiziert<sup>[39]</sup>. Dabei handelt es sich zum einen um glasartige Polymere, die vergleichsweise niedrige CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten bei hohen CO<sub>2</sub>-Permeationsraten aufweisen. Zum anderen um aminofunktionalisierte Fixed-Site-Carrier(FSC)-Polymermembranen, die vergleichsweise hohe CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivitäten bei eher niedrigen CO<sub>2</sub>-Permeationsraten zeigen. Letztere weisen kovalent an ein polymeres Netzwerk angebundene Aminogruppen

auf, mit denen  $\text{CO}_2$  reversible Reaktionen eingehen kann. An diesen Reaktionen kann auch Wasser teilnehmen, weshalb unter trockenen Bedingungen andere Adsorptionsprozesse als unter feuchten Bedingungen ablaufen. Dies führt dazu, dass der Transport von  $\text{CO}_2$  durch die Anwesenheit von Feuchte positiv beeinflusst wird, was eine spezielle Eigenschaft dieses Typs von Membran ist. Auf die Wechselwirkung von Aminogruppen mit  $\text{CO}_2$  wird in Kapitel 2.2 näher eingegangen.

In Abbildung 2-2 ist der durch Aminogruppen unterstützte Transportmechanismus von  $\text{CO}_2$  durch eine FSC-Polymermembran unter feuchten Bedingungen schematisch dargestellt. Auf der Feed-Seite reagiert  $\text{CO}_2$  in einer von den Aminogruppen katalysierten Reaktion mit der im Rauchgas vorhandenen Feuchte zu Bicarbonat. Nach der Diffusion durch das offene Volumen der Membran läuft die Reaktion auf der Permeatseite in die entgegengesetzte Richtung ab und  $\text{CO}_2$  wird in den Permeat-Raum abgegeben.



**Abbildung 2-2:**  
Schematisch dargestellter Transportmechanismus durch eine aminofunktionalisierte FSC-Polymermembran unter feuchten Bedingungen (modifiziert nach [40]).

Die ablaufenden Reaktionen werden verkürzt in Gleichung 2-1 wiedergegeben.



Der hier dargestellte Mechanismus erleichtert den selektiven Transport von  $\text{CO}_2$  durch die Membran. Der Transport von  $\text{N}_2$  dagegen wird durch die Aminogruppen selbst nicht beeinflusst.

Die Arbeit an dieser Art von Membranen wurde in den letzten Jahren vor allem in der Arbeitsgruppe von May-Britt Hägg an der Technisch-Naturwissenschaftlichen Universität Norwegens vorangetrieben<sup>[41-43]</sup>. Die funktionellen Aminogruppen wurden dabei durch Polyvinylamin (PVAm) in die Membran eingebracht. In der jüngsten Publikation aus dem Jahr 2013 konnte durch eine angepasste Herstellungsrouten nochmals deutlich verbesserte Membraneigenschaften erzielt werden. Gaspermeationsuntersuchungen wurden mit einem binären CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch (10/90) bei 35°C durchgeführt. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde in einem Bereich zwischen 35 und 95 % variiert. Die CO<sub>2</sub>-Permeation stieg dabei von etwa 5·10<sup>-9</sup> bei rF = 35 % auf etwa 1·10<sup>-6</sup> mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup> bei RH > 90 %. Die Selektivität von CO<sub>2</sub> über N<sub>2</sub> stieg im selben Bereich von etwa 50 auf über 500<sup>[40]</sup>. Permeationstests mit simuliertem Rauchgas, welches neben CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> auch O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> enthielt, wiesen zudem darauf hin, dass die Membranen mit diesen Bedingungen gut zurecht kommen<sup>[44]</sup>. Auch wenn diese Membranen bisher nur im Labormaßstab hergestellt wurden, zeigen diese Ergebnisse doch das mögliche Potential dieses Membrantyps auf. Der bei diesen aminofunktionalisierten FSC-Polymermembranen verfolgte Ansatz zur Verbesserung des selektiven Transports von CO<sub>2</sub> durch die Membran ist vergleichbar mit dem im Rahmen dieser Arbeit verfolgten Ansatz.

### Anorganische Membranen

Erfahrungen aus dem Projekt METPORE sowie aktuell METPORE II zeigten, dass Polymermembranen in direktem Kontakt mit Rauchgas schnell ihre Eigenschaften verlieren<sup>[10, 17]</sup>. Aufgrund besserer thermischer und chemischer Stabilität könnten keramische Membranen hier im Vorteil sein. Keramische Membranen lassen sich zudem auch auf metallische Trägerstrukturen aufbringen<sup>[10, 45]</sup>. Durch den Einsatz von Verbindungstechniken wie Schweißen oder Löten eröffnen sich dadurch neue Optionen beim Aufbau von Membranmodulen. Anorganische Membranen zur CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung sind bisher jedoch nur im Labormaßstab bekannt. Gearbeitet wird beispielsweise an auf Zeolithen, Metall-Organischen Gerüsten (MOF) und auf Kohlenstoffmolekularsieben (CMS) basierenden Membranen<sup>[23, 46, 47]</sup>.

Die Aufgabenstellung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, sieht als weitere Variante die Entwicklung einer auf Silica basierenden CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-selektiven Membran vor. Die mit klassischen Silica-Membranen zu erzielenden Selektivitäten sind auf den Molekularsieveffekt zurückzuführen. Aufgrund des geringen Unterschieds im kinetischen Durchmesser der bei der Rauchgasdekarbonisierung beteiligten Moleküle (CO<sub>2</sub>=3,30 Å und N<sub>2</sub>=3,64 Å) eignen sich diese Membranen jedoch nicht für eine effektive CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennung.



Zudem sind die Permeationsraten dieser klassischen Silica-Membranen für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> gering.

Seit den 1990er Jahren sind mesostrukturierte Silica-Materialien mit spezifischen Oberflächen > 1000 m<sup>2</sup>/g und definiert einstellbarer Porengröße zwischen etwa 15 und 200 Å bekannt. Die Gastrennung wird als ein vielversprechendes Anwendungsgebiet für aus diesen Materialien hergestellte Membranen gesehen<sup>[48-50]</sup>. Der in mesostrukturierten Silica-Membranen dominierende Gastransportmechanismus ist die für mesoporöse Materialien charakteristische Knudsen-Diffusion. Der Porendurchmesser ist hier kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, so dass ein Impulsaustausch der Moleküle bevorzugt mit der Porenwand stattfindet. Dies führt zu einer Gastrennung, die auf die Molmassenunterschiede der beteiligten Moleküle zurückzuführen ist. Die entsprechenden Selektivitäten können nach der Gleichung

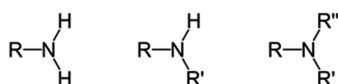
$$\alpha_{A/B} = \sqrt{M_B/M_A} \quad (2-2)$$

berechnet werden, wobei M für die Molmasse der beteiligten Gasmoleküle steht. Die so zu erreichenden Selektivitäten sind gering und aus wirtschaftlicher Sicht in den meisten Fällen uninteressant. Im Fall der für das Ziel dieser Arbeit interessierenden Gaskombination CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> liegt der durch den Knudsen-Mechanismus hervorgerufene Beitrag zur Selektivität bei 0,8.

Die Permeation einer Gasspezies durch eine Membran hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab, der Fähigkeit des Moleküls durch das Porennetzwerk zu diffundieren und der Konzentration der Gasspezies an der Membranoberfläche. Die Triebkraft für die Diffusion des Moleküls durch die Membran kann durch eine Erhöhung der Affinität des Membranwerkstoffs für das Molekül erhöht werden. Die Entwicklung einer CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-selektiven Membran macht es folglich notwendig, die Porengröße und Oberflächenchemie gezielt zu beeinflussen. Während mit der Entwicklung mesostrukturierter Silica-Materialien ein Weg aufgezeigt wurde, wie ersteres, die gezielte Einstellung der Porengröße zu bewerkstelligen ist, lässt sich durch eine gezielte Funktionalisierung der Silica-Oberfläche mit Aminogruppen die Affinität des Materials für CO<sub>2</sub> deutlich steigern. Auf beides wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

## 2.2 Wechselwirkungen von CO<sub>2</sub> mit Aminogruppen

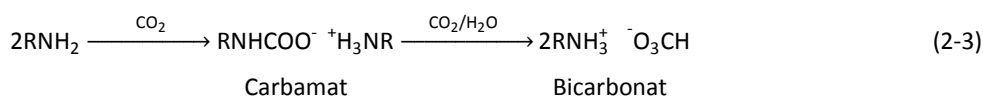
Der Begriff Amin kann in der organischen Chemie sowohl für bestimmte funktionelle Gruppen als auch für organische Verbindungen verwendet werden. Es handelt sich um Derivate des Ammoniaks (NH<sub>3</sub>), bei denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt sind. Bezieht man den Begriff auf eine funktionelle Gruppe, dann unterscheidet man, je nachdem wie viele Wasserstoffatome des Ammoniaks gegen organische Molekülgruppen ausgetauscht wurden, zwischen primären (-NH<sub>2</sub>), sekundären (-NHR') und tertiären Aminen (-NR'R'') (siehe Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3:**  
Primäres, sekundäres und tertiäres Amin.  
R bezeichnet einen organischen Rest.

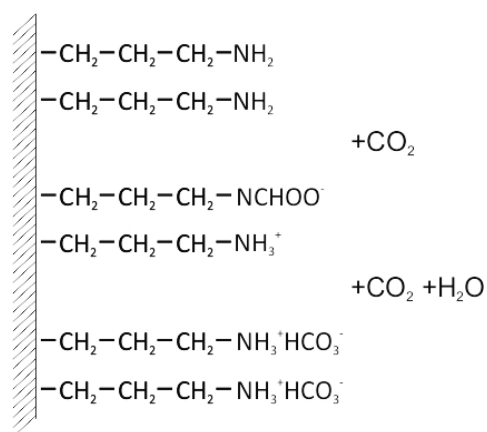
Amine sind basische funktionelle Gruppen. Durch das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom kann, analog zum Ammoniakmolekül, ein Proton einer Säure aufgenommen werden. Dies ermöglicht das Eingehen von Verbindungen mit CO<sub>2</sub>, worauf im Folgenden ausführlicher eingegangen werden soll.

Eine weit verbreitete und technisch reife Methode zur Separation von CO<sub>2</sub> aus Gasgemischen ist dessen Absorption in wässrigen Lösungen von Alkylaminen, auch Aminwäsche genannt. Die Absorption des CO<sub>2</sub> findet hierbei über die Bildung von Carbamaten unter trockenen und Bicarbonaten unter feuchten Bedingungen statt. Die ablaufenden Reaktionen sind beispielhaft für eine primäre Aminogruppe in Gleichung (2-3) dargestellt (R: organischer Rest).



Bei sekundären Aminogruppen erfolgt die Adsorption analog, lediglich ternäre Aminogruppen weisen einen anderen Adsorptionsmechanismus auf, auf den an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden muss. Funktionelle Aminogruppen können auch an Oberflächen von Festkörpern aktive Zentren für die CO<sub>2</sub>-Chemisorption sein. Leal et al.<sup>[51, 52]</sup> zeigten, dass es möglich ist die Oberfläche von Silicagel mit Aminogruppen zu modifizieren, indem man dort 3-Aminopropylgruppen verankert. Die funktionellen

Aminogruppen stehen dann als aktive Zentren zur Verfügung, an denen  $\text{CO}_2$  gemäß Gleichung (2-3) bei Raumtemperatur chemisorbieren kann. Der Adsorptionsprozess ist auch hier, unter trockenen Bedingungen, auf die Bildung von Ammonium-Carbamaten zurückzuführen. Dabei werden jeweils zwei funktionelle Aminogruppen pro adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Molekül aufgebraucht. Beim Vorhandensein von Wasser verdoppelt sich die theoretische Adsorptionskapazität von  $\text{CO}_2$  durch die Umwandlung des Carbamats in zwei adsorbierte Bicarbonatmoleküle. Der Prozess ist anschaulich in Abbildung 2-4 zusammengefasst. Leal et al. konnten zudem zeigen, dass das adsorbierte Kohlenstoffdioxid bei Temperaturen zwischen etwa 70 und 140°C wieder komplett desorbiert.



**Abbildung 2-4:**  
 Reaktion von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit an der Oberfläche von Silica verankerten 3-Aminopropylgruppen (modifiziert nach [51, 52]).

## 2.3 Membranherstellung

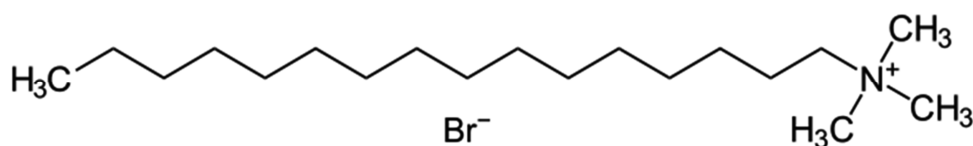
In diesem Kapitel wird auf die Grundlagen der Herstellung mesoporöser Silica-Schichten und die Funktionalisierung dieser durch Verankerung von Aminogruppen auf der Porenoberfläche eingegangen.

### 2.3.1 Herstellung mesostrukturierter dünner Silica-Schichten

Die Herstellung mesoporöser dünner Schichten wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Ziel verfolgt, diese in einem zweiten, postpräparativen Schritt, durch Einbringen von Aminogruppen in die Poren zu funktionalisieren.

Seit der Vorstellung der neuen, in den Laboratorien der Mobil Corporation entwickelten Materialklasse der mesostrukturierten Silica-Materialien zu Beginn der neunziger Jahre<sup>[53, 54]</sup> wurde diese intensiv erforscht. Der Ansatz, organische Template oder, treffender ausgedrückt, „strukturdirigierende Agenzien“ in die Synthese mit einzubinden führte zu Materialien mit definierten Porengrößen im Bereich zwischen etwa 15 und 200 Å. Die Porengröße hängt dabei im Wesentlichen von der Wahl des Templates ab. So konnte einerseits die bisherige Beschränkung auf Porengrößen bis etwa 15 Å, die mit Zeolithen zu erreichen sind, überwunden werden. Andererseits bewahrte man sich durch die geordnete Porenstruktur dieser Materialien den Vorteil einer engen Porengrößenverteilung. Die hohe Silanolgruppendichte auf der Silica-Oberfläche erlaubt zudem eine Funktionalisierung des Materials durch kovalente Anbindung von Organosilanen mit entsprechenden funktionellen Gruppen.

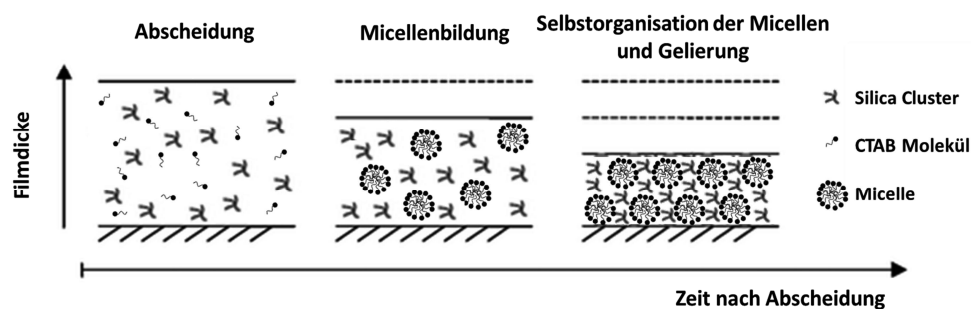
Ende der neunziger Jahre wurde erstmals über die Herstellung der Materialien durch verdunstungsinduzierte Selbstorganisation berichtet<sup>[55, 56]</sup>, wofür Brinker et al. den Begriff „Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA)“ geprägt haben. Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung dünner mesostrukturierter Schichten und ist daher von besonderem Interesse für die im Rahmen dieser Arbeit geplante Herstellung von Membranen. Wie in Kapitel 2.4.2 besprochen werden wird, wird für die Membranen eine Porengröße von etwa zwei bis drei Nanometern angestrebt. Wie vielfach in der Literatur berichtet (siehe auch Tabelle 2-1) kann dies über den Einsatz des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Template erreicht werden. Der Aufbau des Moleküls ist in Abbildung 2-5 skizziert. Es handelt sich um ein amphiphiles Molekül mit einer hydrophilen  $N(CH_3)_3$ -Gruppe und einer langkettigen hydrophoben Alkylgruppe mit 16 Kohlenstoffatomen.



**Abbildung 2-5: Kationisches Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) mit Summenformel  $C_{19}H_{42}NBr$ .**

Die Herstellung mesostrukturierter dünner Schichten über einen EISA-Prozess unter Zuhilfenahme von CTAB als strukturdirigierendem Agens wurde in jüngerer Vergangenheit systematisch untersucht. Hervorzuheben sind hier insbesondere die in den Arbeitsgruppen von Boilot und Grosso durchgeführten Untersuchungen. Um den EISA-Prozess zu starten,

werden mit dem Templat versetzte, alkoholbasierte Silica-Sole in der Regel über Tauch- oder Rotationsbeschichtungsverfahren auf Träger aufgebracht. Unmittelbar nach der Beschichtung führt das Verdunsten der volatilen Anteile des Sols zu einer Aufkonzentration von CTAB im Film. Beim Überschreiten einer kritischen Konzentration lagern sich die einzelnen CTAB-Moleküle schließlich spontan zu Aggregaten, den sogenannte Micellen zusammen. Die hydrophilen Köpfchen der Moleküle richten sich dabei zum angrenzenden Sol aus, wohingegen sich die hydrophoben Schwänzen zusammenlagern. Diese Micellen wiederum können sich zu einer geordneten Mesostruktur zusammenlagern, die durch die Gelation der umgebenden Silica-Aggregate stabilisiert wird. Die Vorgänge nach der Filmabscheidung sind in Abbildung 2-6 schematisch zusammengestellt. Die Entfernung des Templats, beispielsweise durch thermisches Zersetzen, hinterlässt schließlich die erwünschten Poren.



**Abbildung 2-6:** Schematische Darstellung der Ausbildung mesostrukturierter dünner Schichten. Nach der Abscheidung führt das rasche Abdampfen des Lösemittels zur Bildung und Selbstorganisation von Micellen. Die sich ausbildende Mesostruktur wird durch die Gelation der umgebenden Silica-Aggregate stabilisiert (modifiziert nach [57]).

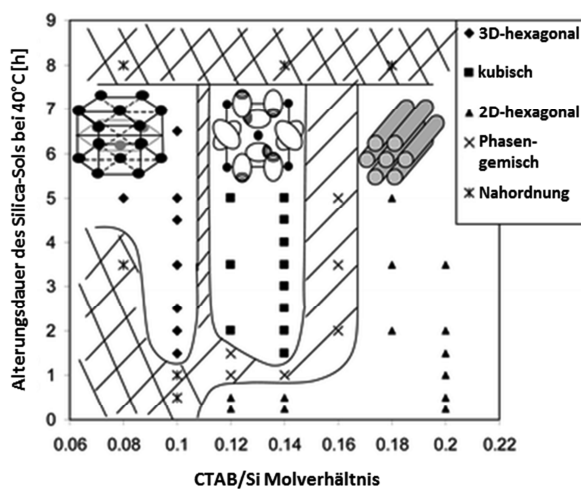
Als ein entscheidender Parameter für die Symmetrie der sich durch die Selbstorganisation der Micellen ausbildenden Mesostruktur konnte das molare Verhältnis von CTAB zu Silizium im Sol identifiziert werden. Je nach Molverhältnis kann es so zur Ausbildung einer zweidimensional-hexagonalen Mesostruktur mit Raumgruppe  $p6m$ , einer dreidimensional-hexagonalen Mesostruktur ( $P6_3/mmc$ ) oder einer kubische Mesostruktur ( $Pm3n$ ) kommen.

Neben dem Verhältnis von CTAB zu Silizium konnten weitere Faktoren identifiziert werden, die bei der Ausbildung der micellaren Phase eine Rolle spielen und im Folgenden kurz erwähnt werden sollen.

- Die Größe der Silica-Aggregate im Sol, die über die Steuerung der während der Solalterung ablaufenden Kondensationsreaktionen eingestellt werden kann<sup>[58, 59]</sup>
- Das als Siliziumquelle gewählte Silizium-Alkoxid<sup>[60]</sup> (in aller Regel kommt TEOS zum Einsatz)
- Die relative Luftfeuchtigkeit während der Schichtabscheidung<sup>[61]</sup>
- In geringerem Umfang die Verdünnung des Sols und die damit verbunden resultierende Schichtdicke<sup>[58]</sup>

Ausführlich diskutiert werden diese Faktoren in den Übersichtsartikeln von Matheron sowie Grosso et al.<sup>[57, 62]</sup>.

Ein von Besson et al.<sup>[59]</sup> aufgestelltes Phasendiagramm, welches die Existenzfelder der möglichen micellaren Phasen (Mesostrukturen) in Abhängigkeit des molaren CTAB/Si-Verhältnisses und der Alterungsdauer des Sols zeigt, ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Neben phasenreinen Strukturen können auch Mischformen oder „amorphe“ Strukturen, die keinerlei Fernordnung aufweisen, auftreten.



**Abbildung 2-7:**

Das Phasendiagramm zeigt die Existenzfelder der möglichen micellaren Phasen (Mesostrukturen) in Abhängigkeit des molaren CTAB/Si-Verhältnisses und der Alterungsdauer des Sols (modifiziert nach [59]).

Für Membrananwendungen als grundsätzlich geeignet angesehen werden können dreidimensionale Porennetzwerke die untereinander verbundene Poren aufweisen. Dies ist bei der 3D-hexagonalen sowie der kubischen Struktur der Fall. Auch amorphe Strukturen ohne Fernordnung können diese Voraussetzung erfüllen. Als nicht geeignet angesehen werden kann dagegen die 2D-hexagonale Struktur, da sich hier, wie allgemein berichtet

wird, die nicht miteinander verbundenen Porenkanäle parallel zum Substrat ausrichten und somit die Gasdiffusion durch den Substrat-Schicht-Verbund blockieren.

In der Literatur finden sich nahezu ausschließlich grundlegende Studien, die sich mit der Abscheidung der Schichten auf dichten Substraten auseinandersetzen. Zur Abscheidung mesostrukturierter Schichten auf porösen Substraten dagegen finden sich nur sehr vereinzelt Veröffentlichungen. Systematische Untersuchungen zum zu erwartenden Einfluss des porösen Substrats auf die Schichtausbildung, insbesondere an der Grenzfläche, fehlen gänzlich. Im Folgenden werden relevante Ergebnisse der Veröffentlichungen knapp zusammengefasst, in denen als strukturdirigierendes Agens CTAB eingesetzt wurde. In allen Fällen diente TEOS als Silica-Quelle. Tabelle 2-1 fasst den in der Literatur beschriebenen Stand der Technik kompakt zusammen.

**Tabelle 2-1: Über EISA erzeugte mesoporöse Silica-Schichten auf porösen Substraten.**

Beschichtungs- technik	Substrat	Molverhältnis CTAB/Si	Porengröße* [nm]	Wärme- behandlung [°C]	Schichtdicke [nm]	Referenz
Tauchbesch.	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporös	0,13	< 2,4	450	600	Chowdhury et al. <sup>[61]</sup>
keine Angaben	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ mesoporös	0,13	2,8-3,4	450	30	Chowdhury et al. <sup>[62]</sup>
Rotationsbesch.	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ makroporös	0,10	2,2	500	300	Sakamoto et al. <sup>[11]</sup>
Tauchbesch.	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ makroporös	0,14	1,8	500	2000	McCool et al. <sup>[63]</sup>

\*Die Porengrößen wurden mit unterschiedlichen Verfahren teils an den Schichten selbst, teils an analog synthetisierten Xerogelen bestimmt und sind daher nur eingeschränkt miteinander vergleichbar

Chowdhury<sup>[63, 64]</sup>, Sakamoto<sup>[11]</sup> und McCool et al.<sup>[65]</sup> konnten mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Membranschichten Beugungsreflexe im für die Mesostrukturen relevanten  $2\theta$ -Bereich nachweisen, was ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer Fernordnung ist. Während Chowdhury et al. sich nicht auf eine Phase festlegen, deuten Sakamoto et al. und McCool et al. die Röntgenreflexe als Hinweis auf die Ausbildung einer Porenstruktur mit kubischer Symmetrie. Chowdhury et al.<sup>[63]</sup> führten zudem transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an den Membranschichten durch. Es konnte gezeigt werden, dass die Silica-Schicht eine von der Grenzfläche zur Zwischenschicht ausgehende Zone von etwa 10-20 nm Dicke aufweist, die keine Fernordnung zeigt.

Während im aktuellen Kapitel ein Weg aufgezeigt wurde, wie die gezielte Einstellung der Porengröße zu bewerkstelligen ist, soll im nächsten Kapitel darauf eingegangen werden, wie durch eine gezielte Funktionalisierung der Silica-Oberfläche mit Aminogruppen die Affinität des Materials für CO<sub>2</sub> deutlich gesteigert werden kann.

### 2.3.2 Funktionalisierung von Silica mit organischen Gruppen

Die Funktionalisierung von porösem Silica mit organischen Gruppen für diverse Anwendungen fand in den letzten Jahren zunehmend mehr Beachtung. Dieser Aufschwung ist insbesondere auf die Entdeckung der Materialklasse der mesostrukturierten Silica-Materialien zurückzuführen. Mit einstellbarer Porengröße im Bereich zwischen 15 und 200 Å und spezifischen Oberflächen, die häufig bei über 1000 m<sup>2</sup>/g liegen, bieten die Poren dieser Materialien auch größeren organischen Molekülen mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen Platz. Die hohe Dichte an Oberflächensilanolgruppen erlaubt zudem die kovalente Anbindung dieser Moleküle, bei denen es sich meist um Organoalkoxysilane handelt. Die Funktionalisierung mit Aminogruppen wurde insbesondere im Hinblick auf Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der adsorptiven Stofftrennung untersucht. Im Fokus steht hier die Entwicklung eines Feststoffadsorbers, der die bisher bei der Aminwäsche üblichen wässrigen Lösungen von Aminen ersetzen könnte. Nur vereinzelt wurde bisher die Eignung des Materials als Membranwerkstoff untersucht.

Im Folgenden wird näher auf die unterschiedlichen Verfahren zur Funktionalisierung, den aktuellen Stand der Forschung hinsichtlich der Entwicklung eines CO<sub>2</sub>-Adsorbens und insbesondere der Entwicklung einer CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-selektiven Membran eingegangen.

Die Funktionalisierung von Silica durch Einbringen organischer Moleküle mit entsprechenden funktionellen Gruppen kann über verschiedene Routen erreicht werden. Die beiden gängigsten sind die postpräparative Funktionalisierung sowie die Co-Kondensation. Bei der postpräparative Funktionalisierung wird eine nachträgliche organische Modifizierung an bereits synthetisierten Silica-Oberflächen vorgenommen. Bei der Co-Kondensation dagegen werden die entsprechenden organischen Moleküle direkt während der Sol-Synthese eingeführt. Einen guten Überblick über die Möglichkeiten der Funktionalisierung mesoporöser Silica-Materialien liefert der Aufsatz von Hoffmann et al.<sup>[66]</sup>.

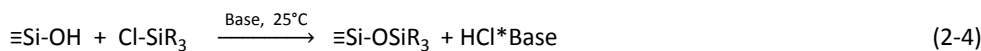


### 2.3.2.1 Postpräparative Funktionalisierung

Postpräparative Funktionalisierung bedeutet in diesem Zusammenhang das nachträgliche Verankern von organischen Molekülen auf der Porenoberfläche von bereits synthetisiertem mesoporösem Silica-Material. Dies findet nach der Entfernung der Templatmoleküle statt. Im Englischen bezeichnet man diese Vorgehensweise treffend als „Grafting“ (Pfropfung). Vorteil der postpräparativen Funktionalisierung ist, dass die Mesostruktur des Ausgangsmaterials in der Regel erhalten bleibt. Allerdings geht die Belegung der Wand mit einer Reduzierung des Porenquerschnitts einher. Als problematisch bei dieser Vorgehensweise ist eine mögliche Verblockung der Poren anzusehen, die durch eine bevorzugte Reaktion an der Porenöffnung aber auch durch eine Polymerisation der Organosilane in den Poren verursacht werden kann.

Die Oberflächen von Silica-Materialien weisen eine hohe Dichte an Silanolgruppen auf. In voll hydroxyliertem Zustand lassen sich knapp fünf Silanolgruppen pro Quadratnanometer Oberfläche nachweisen<sup>[67]</sup>. Eine Wärmebehandlung führt zu einer Abnahme der Silanolgruppendichte. So führt eine im Vakuum durchgeführte Wärmebehandlung bei 400°C zu einer Abnahme auf nur noch etwa 50 % der Ausgangsdichte. Eine Rehydroxylierung des Materials ist durch eine Behandlung mit Wasser möglich<sup>[67, 68]</sup>. Die Hydroxygruppen (-OH) dieser Silanolgruppen können zur Verankerung von Molekülen mit anderen funktionellen Gruppen verwendet werden.

Für die kovalente Verankerung der organischen Moleküle spielen Silylierungsreaktionen (Substituierung des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppen (-OH) durch Silylgruppen (-SiR<sub>3</sub>)) eine wichtige Rolle. Bei den hier ablaufenden Kondensationsreaktionen kommen üblicherweise Chloro- oder Alkoxysilane zum Einsatz, die mit den Silanolgruppen der Silica-Oberfläche unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure oder kurzkettigen Alkoholen Siloxanbindungen (Si-O-Si) eingehen. Die allgemein formulierten Reaktionen lauten<sup>[69]</sup>:



Der Prozess der postpräparativen Verankerung von Silanen auf der Oberfläche von Silica ist schematisch in Abbildung 2-8 dargestellt.

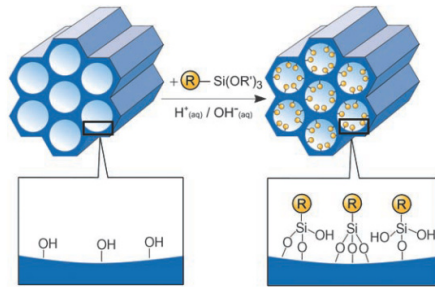


Abbildung 2-8:

Schematische Darstellung der postpräparativen Funktionalisierung (Grafting) mittels eines Silans des Typs  $(R'O)_3SiR$ , R: organischer Rest (aus [66]).

Durch Variation des organischen Rests R können die so auf der Silica-Oberfläche verankerten Moleküle diverse Funktionalitäten tragen. Wie bereits besprochen ist für die Entwicklung von  $CO_2/N_2$ -Gastrennmembranen insbesondere eine Funktionalisierung mit Aminogruppen von Bedeutung. Das wohl am häufigsten zur Aminofunktionalisierung von Silica eingesetzte Alkoxysilan ist 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), welches pro Molekül eine primäre Aminogruppe aufweist. Es werden jedoch auch diverse andere Alkoxysilane eingesetzt. Mögliche Beispiele, die neben einer primären auch eine bzw. zwei sekundäre Aminogruppen aufweisen, sind in Abbildung 2-9 gezeigt.

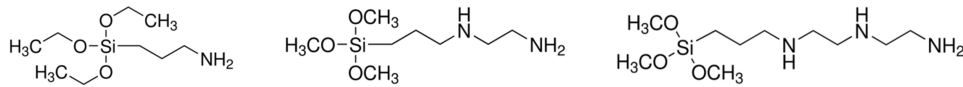


Abbildung 2-9: 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), *N*-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamin, *N*<sup>1</sup>-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamin

Technisch umgesetzt werden kann das Grafting von Aminosilanen sowohl über Flüssig- als auch über Gasphasenprozesse. Die große Mehrzahl der Literaturstellen setzt sich mit der Abscheidung aus der Flüssigphase auseinander. Ein erst kürzlich erschienener Übersichtsartikel extrahiert aus der Vielzahl der Veröffentlichungen die für eine reproduzierbare Ausbildung stabiler und homogener Aminosilanschichten wesentlichen Faktoren<sup>[70]</sup>:

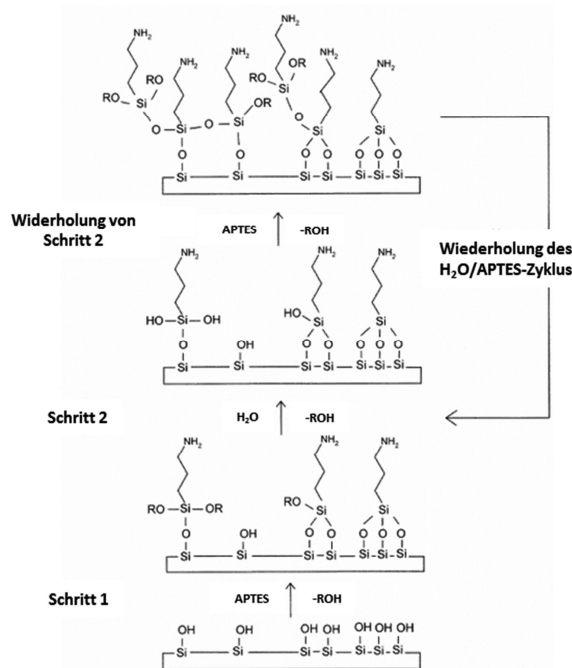
- 1) Ein Lösemittel, beispielsweise Toluol, welches nur Spuren von Wasser aufweisen darf. Wasser katalysiert die Kondensationsreaktion und beeinflusst den Grad der Polymerisation der Aminosilane in der Lösung und in der Schicht wesentlich.
- 2) Eine niedrige Silankonzentration wirkt der Bildung von Oligomeren und Polymeren in der Lösung entgegen.

- 3) Moderate Reaktionstemperaturen um 70°C führen zum Aufbrechen von Wasserstoffbindungen und können so die Anzahl der nur schwach gebundenen Silanmoleküle in der Silanschicht reduzieren.
- 4) Nach der Silanisierung fördert ein Spülen mit Toluol, Ethanol und Wasser die Entfernung nur schwach gebundener Silanmoleküle und die Hydrolyse nicht angebundener Alkoxygruppen.
- 5) Trocknen und Nachbehandeln bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 110°C, fördert zusätzlich die Ausbildung kovalenter Bindungen.

Aufgrund der Neigung der Aminosilane zur Polymerisation gelten diese Flüssigphasenprozesse generell als schwierig zu kontrollieren. Bereits eine gleichmäßige, reproduzierbare Beschichtung dichter Substrate ist nicht einfach zu erreichen. So kann eine Änderung der Luftfeuchtigkeit, auch wenn die Silanisierungsreaktion selbst unter Stickstoff durchgeführt wird, zu einer Vervielfachung der resultierenden Schichtdicke führen<sup>[70]</sup>. Umso problematischer stellt sich die Verankerung der Moleküle auf Porenwänden dar, wo eine Polymerisation zur Verblockung der Poren führen kann.

Als Alternative zum Flüssigphasenprozess bietet sich die Funktionalisierung über die Gasphase an. Trotz offensichtlicher weiterer Vorteile, wie etwa der Einsparung erheblicher Mengen an Lösemittel, wird dieser Weg deutlich seltener beschritten. Besonders interessant ist hier der Ansatz von Ek et al., die Funktionalisierung mesoporöser Silicas über Atomlagenabscheidung (englisch: Atomic Layer Deposition, ALD) durchführten<sup>[71-74]</sup>. ALD-Prozesse sind durch zyklisch durchgeführte, selbstbegrenzende Oberflächenreaktionen gekennzeichnet. Die in der Gasphase vorliegenden Reaktanten, im vorliegenden Fall ein Aminosilan und Wasser, werden nacheinander in die Prozesskammer eingelassen. Zwischen den einzelnen Schritten wird die Reaktionskammer gespült und evakuiert um die Reaktionen auf die Oberfläche zu begrenzen. Die während der Oberflächenfunktionalisierung ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 2-10 zusammengestellt. Im ersten Schritt adsorbiert das Aminosilan auf der Silica-Oberfläche und bildet Siloxanbindungen aus. Im zweiten Schritt sorgt Wasser für eine Hydrolyse nicht angebundener Alkoxygruppen. Diese wiederum stehen bei der Wiederholung von Schritt 1 dem Aminosilan als Ankerpunkte zur Verfügung, so dass eine vertikale Polymerisation des Silans stattfinden kann. Diese vertikale Kondensation führt nach Ek et al. zu einer deutlichen Erhöhung der Aminogruppendichte, wobei bereits nach vier Zyklen keine weitere Zunahme beobachtet werden konnte. Dieses Verhalten wurde mit einer sterischen Hinderung der Anbindung weiterer Moleküle erklärt. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch die Art des Aminosilans und

die Wärmebehandlung des Silicas vor der Funktionalisierung Einfluss auf die Aminogruppendichte haben. Ek et al. konnten auf den von ihnen funktionalisierten Proben zwischen einer und drei  $\text{NH}_2$ -Gruppen pro Quadratnanometer nachweisen. Bei drei  $\text{NH}_2$ -Gruppen pro Nanometer kann bereits von einer Monolage gesprochen werden.



**Abbildung 2-10:**  
Zyklische Abscheidung einer Amino-propylsiloxanschicht über ein ALD-CVD-Verfahren (aus [74]).

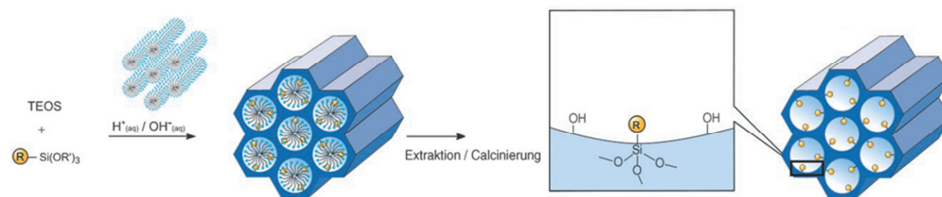
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Funktionalisierung der Membranen in den meisten Fällen über die Flüssigphase realisiert. Um Aussagen über das Potential der Funktionalisierung über die Gasphase treffen zu können wurden zudem grundlegende Versuche zur Funktionalisierung von Silica über einen ALD-CVD-Prozess durchgeführt.

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Funktionalisierungen wurden mit APTES durchgeführt. Ein Grund hierfür ist, dass es sich dabei wohl um das am häufigsten zur Aminofunktionalisierung eingesetzte Silan handelt und entsprechend viele Syntheseverfahren in der Literatur zu finden sind. Weitere wichtige Gründe sind jedoch auch, dass das Molekül verhältnismäßig klein ist und die funktionelle Aminogruppe über eine verhältnismäßig kurze Propylkette an die Silica-Oberfläche angebunden wird. Dies erleichtert zum einen die Diffusion des Moleküls in das Porennetzwerk und verringert

zudem die Gefahr einer Verblockung der Poren. Grundsätzlich geht die Oberflächenmodifizierung durch oberflächliche Verankerung von Molekülen mit einer Reduzierung des Porenquerschnitts einher. Die Dicke einer Monolage einer an Silica angebundenen Aminopropylschicht wird mit etwa 7-9 Å angegeben<sup>[75-77]</sup>.

### 2.3.2.2 Co-Kondensation

Funktionalisierte Silica-Materialien lassen sich auch durch die Co-Kondensation von einem als Silica-Quelle dienenden Silan der Form  $(\text{RO})_4\text{Si}$ , meist TEOS, und dem die funktionelle Gruppe tragenden Silan der Form  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$  erzeugen. In der Gegenwart strukturdirektierender Agenzien lassen sich so auch mesostrukturierte Materialien herstellen. Die organischen Reste mit den funktionellen Gruppen sind dann kovalent in den Wänden verankert und somit direkter Bestandteil der Silica-Matrix.



**Abbildung 2-11:** Schematische Darstellung der Co-Kondensation von TEOS  $(\text{RO})_4\text{Si}$  (Silica-Quelle) und einem Silan des Typs  $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ , R = organischer Rest mit funktioneller Gruppe (modifiziert nach [66]).

Die Gefahr einer Porenverblockung ist bei dieser Vorgehensweise deutlich geringer als bei einer postpräparativen Funktionalisierung. Ein großer Nachteil der Methode ist jedoch, dass zur notwendigen Entfernung des Templats eine Calcinierung in der Regel nicht in Frage kommt, da hierdurch auch die funktionelle Organik Schaden nimmt. Stattdessen wird in der Regel eine chemische Extraktion des Templats vorgenommen.

Der Ansatz, Membrane über die Co-Kondensationsroute herzustellen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt, da er eine getrennte Betrachtung des Einflusses einzelner Faktoren, wie etwa der Funktionalisierung, der Templatkonzentration im Sol oder des porösen Substrats auf die Membraneigenschaften nicht zulässt.

## **2.4 CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels aminofunktionalisiertem Silica**

Die Eigenschaft von aminofunktionalisiertem mesoporösen Silica, CO<sub>2</sub> auch unter feuchten Bedingungen effektiv und reversibel zu adsorbieren, führte dazu, dass das Material intensiv hinsichtlich einer möglichen Anwendung im Bereich der Rauchgasdekarbonisierung untersucht wurde. Im Fokus stand dabei die Entwicklung eines Feststoffadsorbers (Pulverschüttung), der die bisher bei der Aminwäsche üblichen wässrigen Lösungen von Aminen ersetzen könnte. Nur vereinzelt wurde bisher die Eignung des Materials als Membranwerkstoff untersucht. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Forschung zusammengefasst.

### **2.4.1 Diskontinuierliche Abscheidung von CO<sub>2</sub> durch Adsorption/Desorption in Pulverschüttungen**

Ausgehend von den von Leal et al.<sup>[51, 52]</sup> durchgeführten Untersuchungen wurde die Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung von Silica mit definiertem mesoporösen Porennetzwerk durch Aminogruppen erstmals im Jahr 2002 von Delaney et. al.<sup>[78]</sup> sowie Chang et al.<sup>[79]</sup> beschrieben. In der Folge beschäftigte sich eine Vielzahl von Arbeitsgruppen mit der Herstellung und Charakterisierung von aminofunktionalisiertem mesoporösem Silica. Einen guten Einstieg in die Thematik bieten zwei im Jahr 2011 erschienene Übersichtsartikel<sup>[80, 81]</sup>. Im Folgenden werden wichtige Erkenntnisse betreffend Adsorption, Desorption und Alterung des Materials kurz zusammengefasst.

Allgemein akzeptiert ist, dass durch eine Aminofunktionalisierung die Menge an reversibel adsorbiertem CO<sub>2</sub> in mesoporösem Silica deutlich gesteigert werden kann. Die Anwesenheit von Wasserdampf führt, wie die bereits im Kapitel 2.2 behandelten grundlegenden Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit Aminogruppen erwarten lassen, zu einer nochmals verbesserten CO<sub>2</sub>-Speicherkapazität des Materials<sup>[82-90]</sup>. Zudem wurde gezeigt, dass die Chemiesorption auch bei sehr niedrigen Partialdrücken stattfindet. Erst nach einer Absättigung der Aminogruppen und bei höheren Partialdrücken spielt Physisorption zunehmend eine Rolle<sup>[91, 92]</sup>. Das Material eignet sich daher insbesondere auch für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung bei sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Partialdrücken. Voraussetzung für den Einsatz als Adsorbens im Bereich der Rauchgasdekarbonisierung ist zudem eine selektive Adsorption von CO<sub>2</sub> vor weiteren im Rauchgas enthaltenen Gasspezies, im Wesentlichen Stickstoff, Sauerstoff und

Wasserdampf. Dass dem so ist, wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen nachgewiesen [89, 90, 93, 94].

Auf die Adsorption weiterer saurer Gasbestandteile, die in geringer Konzentration im Rauchgas vorhanden sind, wird an anderer Stelle eingegangen.

Die Desorption des in Form von Carbamaten und Carbonaten gebundenen Kohlenstoffdioxids lässt sich über eine Temperaturerhöhung oder eine Partialdruckabsenkung erreichen<sup>[80]</sup>. Desorptionsversuche an mit APTES modifiziertem mesoporösem Silica in reiner CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 bar) zeigten, dass die Desorption von CO<sub>2</sub> bereits bei Temperaturen von unter 50°C beginnt<sup>[94]</sup>. Bei Temperaturen von etwa 80-120°C wird das gebundene CO<sub>2</sub> vollständig abgegeben<sup>[79, 95]</sup>. Die Desorptionstemperatur ist dabei auch abhängig von der Art der Aminogruppe.

Im Folgenden wird das in der Literatur beschriebene Verhalten des Materials unter post-combustion-Bedingungen zusammengefasst. Generell muss gesagt werden, dass sich die meisten Studien bisher rein auf die Optimierung der Adsorptions-Kapazität verlegt haben. Verhältnismäßig wenige Studien setzten sich, trotz vorhersehbarer Probleme, mit der Stabilität unter Anwendungsbedingungen auseinander. Neben der strukturellen Stabilität des Silica-Gerüsts muss auch die dauerhafte Funktion der funktionellen Aminogruppen unter post-combustion-Bedingungen gewährleistet sein.

Ein generelles Problem von Silica ist dessen strukturelle Instabilität unter hydrothermalen Bedingungen. Die Anwesenheit von Wasser führt bei mesoporösem Silica bereits bei Temperaturen  $\leq 100^\circ\text{C}$  zum Kollabieren des Porennetzwerks<sup>[96]</sup>. Diese Instabilität ist auf die Hydrolyse und Kondensation von Si-O-Si-Bindungen zurückzuführen. Das für diesen Prozess benötigte Wasser adsorbiert bevorzugt an den Oberflächensilanolgruppen (R<sub>3</sub>Si-OH)<sup>[97]</sup>. Gerade diese Gruppen werden durch die Funktionalisierung jedoch substituiert. Mehrfach konnte nachgewiesen, dass sich durch die Funktionalisierung die hydrothermale Stabilität deutlich verbessert<sup>[79, 83, 98]</sup>.

Die rein thermische Stabilität des organischen Anteils des Materials ist hinsichtlich eines Einsatzes unter post-combustion-Bedingungen als unkritisch anzusehen. So wurde gezeigt, dass mit 3-Aminopropyltriethoxysilan funktionalisiertes Silica bis 250°C stabil ist. Erst ab 270°C konnte eine Zersetzung der Aminogruppe beobachtet werden. Ab 325°C zersetzte sich schließlich auch die Kohlenwasserstoffkette, über die die Aminogruppe kovalent an die Silica-Oberfläche angebunden ist<sup>[95]</sup>. Allerdings gibt es Szenarien, unter denen die

Funktionalität, also die Fähigkeit der Aminogruppen  $\text{CO}_2$  zu binden, blockiert wird. So konnte gezeigt werden, dass wiederholte Adsorptions-Desorptionszyklen unter trockenen Bedingungen zu einer fortschreitenden Deaktivierung der Aminogruppen führen. Dieses Verhalten wurde auf die Bildung von stabilen Harnstoffgruppen durch eine Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit den Aminogruppen zurückgeführt. Unterbunden werden konnte dies durch geringe Wasserdampfanteile in der Atmosphäre während des Zyklrierens. Auch bereits deaktivierte Aminogruppen ließen sich so wieder reaktivieren<sup>[99]</sup>. Vor dem Hintergrund einer möglichen Anwendung unter post-combustion-Bedingungen, die die Anwesenheit von Wasserdampf mit einschließen, scheint diese Beobachtung eher unkritisch zu sein. Als deutlich problematischer dagegen kann die Anwesenheit von sauren Spurengasen wie  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$  beurteilt werden. Bereits 2006 wurde gezeigt, dass durch eine irreversible Adsorption von  $\text{SO}_2$  Aminogruppen für die  $\text{CO}_2$ -Adsorption blockiert werden können<sup>[95]</sup>. Die erste Studie, die sich intensiv mit dieser Problematik auseinandersetzt, wurde jedoch erst im Jahr 2013 von Rezaei & Jones veröffentlicht. Es wurde gezeigt dass, während die Affinität für  $\text{NO}$  nur gering ausgeprägt ist, der Kontakt von aminofunktionalisiertem Silica mit  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  zu einer massiven Abnahme der Adsorptionskapazität für  $\text{CO}_2$  führt. Zurückgeführt werden konnte dies auf eine Deaktivierung der Aminogruppen durch die irreversible Adsorption der jeweiligen Gasspezies<sup>[100]</sup>.

In der Gesamtheit zeichnen die zahlreichen Veröffentlichungen das Bild eines für diesen Einsatz vielversprechenden Werkstoffs. Das Problem der Inaktivierung von Aminogruppen durch eine irreversible Adsorption von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_2$  teilt sich das Material mit den bisher bei der Aminwäsche üblichen wässrigen Lösungen von Aminen. Dem Problem könnte durch die Installation einer verbesserten Rauchgasreinigung, wie sie beispielsweise mit der Pilotanlage REAplus von RWE bereits getestet wird, begegnet werden. Um der Problematik der Inaktivierung von Aminogruppen durch saure Spurengase im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit Rechnung zu tragen, sind im Rahmen von METPORE II ebenfalls Untersuchungen geplant. Diese werden, unabhängig von der hier vorliegenden Arbeit, am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Dort sollen, durch gezielte Zudosierung von Spurengasen während der Durchführung von Permeationsversuchen, Aussagen zur Spurengastoleranz der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membranen getroffen werden.



### 2.4.2 Kontinuierliche Abscheidung von CO<sub>2</sub> durch Membranen

Wie im vorherigen Kapitel diskutiert eignet sich aminofunktionalisiertes mesoporöses Silica als CO<sub>2</sub>-Adsorbens. Die CO<sub>2</sub>-Abscheidung läuft über zwei Schritte ab: Die Adsorption und die anschließende Regeneration des beladenen Adsorbens über eine Temperaturerhöhung oder eine Partialdruckabsenkung. Der Einsatz aminofunktionalisierten Silicas als Membran dagegen würde eine kontinuierliche CO<sub>2</sub>-Abscheidung erlauben.

Erstmals wurde dieser Ansatz im Jahr 2004 von Kim et al.<sup>[101]</sup> verfolgt. Aktuell sind etwa zehn Publikationen bekannt, die sich mit der Herstellung einer aminofunktionalisierten Silica-Membran auseinandersetzen. Dabei wurde sowohl der Weg über eine Co-Kondensation als auch über eine postpräparative Funktionalisierung gegangen. Die postpräparative Funktionalisierung wurde dabei sowohl an mesostrukturierten Silicaschichten als auch an mesoporösen Silica-Gläsern durchgeführt. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevantesten Veröffentlichungen, die sich mit der Funktionalisierung von Silicamembranen mit Aminogruppen zum Zweck der Unterstützung des Transportes von CO<sub>2</sub>-Molekülen durch die Membran beschäftigen, zusammengefasst.

Xomeritakis et al.<sup>[15, 16]</sup> stellten über Sol-Gel Tauch- bzw. Schleuderbeschichtung hergestellte Silica-Membranen vor, in die funktionelle Aminogruppen (-NH<sub>2</sub>) über Co-Kondensation von TEOS mit APTES eingelagert wurden. Auf den Einsatz von Porenbildnern/Templaten wurde verzichtet. In einem Fall wurden die -NH<sub>2</sub>-Gruppen durch die Einlagerung eines Aminsalzes (Natriumglycinat) in die Silica-Struktur erzeugt. Neben aminofunktionalisierten Silica-Membranen wurden auch reine Silica-Membranen, sowie mit Nickel dotierte Silica-Membranen hergestellt. Die Dotierung mit Nickel soll einer Verdichtung der Membran unter Rauchgasbedingungen entgegenwirken. Ausgehend von Einzelgaspermeationsversuchen mit verschiedenen Gasspezies wurde auf eine Porengröße von 4-5 Å geschlossen.

Permeationsversuche wurden mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemischen (CO<sub>2</sub>: 1-50 Vol.-%, N<sub>2</sub>: Rest) und einer relativen Feuchte von 0-50 % durchgeführt. Während die Permeationsversuche an den aminofunktionalisierten Membranen ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, wurden die Permeationsversuche an reinen Silicamembranen und den mit Ni-dotierten Membranen auch bei Temperaturen bis 100°C durchgeführt. Diese Proben wurden zudem für einen Zeitraum von einigen Tagen in simuliertem Rauchgas (60-80°C, Umgebungsdruck, 50 % rF, 10 % CO<sub>2</sub>, 90 % N<sub>2</sub>, 10 ppm SO<sub>2</sub>) ausgelagert und der Einfluss auf

Permeabilität und Selektivität untersucht. Tabelle 2-2 zeigt eine Übersicht der Eigenschaften einiger ausgewählter Membranen.

Die Permeationsversuche an den aminofunktionalisierten Membranen zeigen, dass die Bedingungen auf der Feed-Seite ( $\text{CO}_2$ -Partialdruck, relative Feuchte) einen signifikanten Einfluss auf das Permeationsverhalten der Membran besitzen. Mit einer Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks geht die  $\text{CO}_2$ -Permeabilität deutlich zurück. Dies wird mit einer zunehmenden Sättigung der Oberfläche mit  $\text{CO}_2$  und der damit einhergehenden Verringerung der Porengröße erklärt. Eine Zunahme der relativen Feuchte bewirkt ebenfalls eine Abnahme der Permeabilität, geht jedoch mit einer Zunahme der Selektivität einher. Neben den Feed-Bedingungen scheinen Alterungseffekte großen Einfluss auf die Membran zu haben. Bei Untersuchungen der Membranen zwei Monate nach deren Synthese zeigten diese eine deutlich höhere Selektivität, jedoch auf Kosten der Permeabilität, was auf eine Verdichtung der Silica-Membranen schließen lässt.

**Tabelle 2-2: Übersicht der Eigenschaften einiger ausgewählter Membranen. (Werte aus [15, 16], die Werte wurden in SI-Einheiten umgerechnet).**

Beschreibung	Messbedingungen	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\text{CO}_2$ -Permeation [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ]
-NH <sub>2</sub> -Quelle: GlyNa	295 K, 1-2 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	52,3 - 100,0	2,1*10 <sup>-8</sup> bis
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0,1-0,25	RH = 0%		1,0*10 <sup>-7</sup>
-NH <sub>2</sub> -Quelle: APTES	295 K, 1-2 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	41,0 - 76,8	1,7*10 <sup>-8</sup> bis
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0,2-0,5	RH = 0%		3,9*10 <sup>-8</sup>
-NH <sub>2</sub> -Quelle: APTES	295 K, CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 50/50	24,0 - 27,2	8,1*10 <sup>-8</sup> bis
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0,2-0,5	RH = 0%		1,3*10 <sup>-7</sup>
-NH <sub>2</sub> -Quelle: APTES	295 K, CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 50/50	43,6 - 88,8	6,6*10 <sup>-9</sup> bis
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0,2-0,5	RH = 50%		3,4*10 <sup>-8</sup>
-NH <sub>2</sub> -Quelle: keine	295 K, 2 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	26	1,0*10 <sup>-7</sup>
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0	RH = 0%		
-NH <sub>2</sub> -Quelle: keine	295 K, 2 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	34	1,8*10 <sup>-8</sup>
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0	RH = 20%		
-NH <sub>2</sub> -Quelle: keine	295 K, 10 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	44,5 - 78,4	1,4*10 <sup>-7</sup> bis
-NH <sub>2</sub> /Si Verhältnis: 0	RH = 0%		1,9*10 <sup>-7</sup>

Die reinen Silica-Membranen zeigen bei den Permeationstests tendenziell bessere Ergebnisse hinsichtlich  $\text{CO}_2$ -Permeation (bis zu  $1,4\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ) und  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Selektivität (bis zu 80) als die aminofunktionalisierten. Die Trenneigenschaften werden dem Molekularsiebeffekt zugeschrieben. Bei einer Erhöhung der Temperatur von RT auf 100°C

fällt die Permeabilität jedoch um etwa zwei Größenordnungen ab, die Selektivität sinkt auf etwa 20. Hinzu kommt die allmähliche Verdichtung im Rauchgas, die mit einer weiteren Leistungsabnahme einhergeht.

Die Auslagerung unter simuliertem Rauchgas führen sowohl bei den reinen als auch den mit Nickel dotierten Silicamembranen in den ersten 24-48 Stunden zu einem starken Rückgang der CO<sub>2</sub>-Permeabilität auf etwa ¼ des Ausgangswertes. Danach scheint sich die Permeabilität zu stabilisieren, wobei keine Daten zu Auslagerungen länger als acht Tage vorliegen. Der Rückgang der Permeabilität geht einher mit einem geringen Anstieg der Selektivität. Die mit Nickel dotierten Proben schneiden, was Permeabilität und Selektivität angeht, geringfügig besser ab.

Xomeritakis et al. kommen zu dem Schluss, dass es mit dem von ihnen verfolgten Ansatz schwierig wird, aminofunktionalisierte Silica-Membranen sowohl mit einer hohen CO<sub>2</sub>-Permeation ( $>1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) als auch einer hohen Selektivität ( $\alpha > 50$ ) herzustellen und begründen dies mit den Problemen bei der gezielten Einstellung von Porengröße und Porosität in der Silica-Struktur.

Sakamoto et al.<sup>[11]</sup> stellten über ein hydrothermales Verfahren sowie alternativ über Sol-Gel Rotationsbeschichtung 200 bzw. 500 nm dicke Schichten von geordnetem mesoporösem Silica (MCM-48) her. Der mittels BJH-Methode bestimmte mittlere Porendurchmesser lag vor der Modifikation bei 2,2 nm. Die Oberflächenfunktionalisierung mittels eines Aminosilans (APTMS) fand über einen postpräparativen Prozess statt. Die Porengröße betrug nach der Oberflächenmodifikation noch 1,2 nm.

Permeationsversuche wurden mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgas im Verhältnis 20/80 Vol.-% bei Temperaturen bis über 150°C durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst. Vor Durchführung der Aminofunktionalisierung wiesen die Membranen ein durch den Knudsen-Diffusionsprozess dominiertes Gaspermeationsverhalten auf. Die Funktionalisierung führte zu einer deutlich geringeren Gaspermeation durch die Membranen. Zum anderen jedoch auch zu einer deutlichen Zunahme der Selektivität von CO<sub>2</sub> über N<sub>2</sub> (50-800). Die Gaspermeation erwies sich als stark temperaturabhängig (siehe Abbildung 2-12). Mit steigender Temperatur wird die Membran zuerst permeabler für beide Gasspezies. Die Selektivität von CO<sub>2</sub> über N<sub>2</sub> erreicht bei 373K ein Maximum. Bei noch höheren Temperaturen steigt die Permeabilität für N<sub>2</sub> weiter an, während sie für CO<sub>2</sub> abnimmt. Erklärt wird das Vorhandensein des Maximums damit, dass sich für einen

möglichst ungestörten Oberflächendifusionsprozess von CO<sub>2</sub> ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellen muss.

Tabelle 2-3: Übersicht der Eigenschaften einiger ausgewählter Membranen (Werte aus [11]).

Beschreibung	Messbedingungen	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	CO <sub>2</sub> -Permeabilität [mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
Substrat+Silicaschicht nicht funktionalisiert, rotationsbeschichtet	298 K, 20 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	0,8	3,4*10 <sup>-7</sup>
Substrat+Silicaschicht nicht funktionalisiert, hydrothermaler Prozess	298 K, 20 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	0,8	1,0*10 <sup>-8</sup>
Substrat+Silicaschicht aminofunktionalisiert, rotationsbeschichtet	373 K, 20 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	800	1,0*10 <sup>-9</sup>
Substrat+Silicaschicht aminofunktionalisiert, hydrothermaler Prozess	373 K, 20 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	50	4,7*10 <sup>-10</sup>

Die Permeationsraten für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> blieben für die über das Sol-Gel Verfahren hergestellten Membranen bei 373K im untersuchten Zeitraum von 24 h annähernd konstant. Bei der hydrothermal synthetisierten Membran ist nach 20 h ein Anstieg der N<sub>2</sub> Permeabilität zu beobachten, der mit einer Abnahme der Selektivität von 340 auf 50 einhergeht.

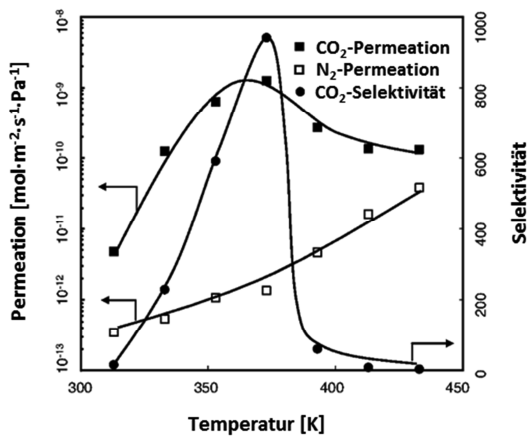


Abbildung 2-12:  
Abhängigkeit der Gaspermeation von der Temperatur einer über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten, aminmodifizierten Membran (modifiziert nach [11]).

Ostwal et al.<sup>[12]</sup> modifizierten mit einem postpräparativen Verfahren kommerzielles Vycor-Glas mit APTES. Die Porengröße betrug vor der Modifikation 4,7 nm, die BET-Oberfläche 126 m<sup>2</sup>/g. Nach der Modifikation betrug der Porendurchmesser 3,0 nm, die BET-Oberfläche

37 m<sup>2</sup>/g. Die Wandstärke des Glases betrug 0,95 mm, entsprechend waren die nachgewiesenen Durchflussraten gering.

Permeationsversuche wurden mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgas (CO<sub>2</sub>-Volumen im Gasstrom 5-100 %, Rest N<sub>2</sub>) bis zu einer Temperaturen von 120°C durchgeführt. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

**Tabelle 2-4: Übersicht der Eigenschaften einiger ausgewählter Membranen (Werte aus [12]).**

Beschreibung	Messbedingungen	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	CO <sub>2</sub> -Permeabilität [mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
Vycor tube, aminofunktionalisiert	393 K, 5 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	≈10	2,7*10 <sup>-10</sup>
Vycor tube, aminofunktionalisiert	330 K, 100 vol.-% CO <sub>2</sub>		2,3*10 <sup>-11</sup>
Vycor tube, aminofunktionalisiert	373 K, 20 vol.-% CO <sub>2</sub> , Rest N <sub>2</sub>	5,85	1,4*10 <sup>-10</sup>

Unabhängig vom eingestellten CO<sub>2</sub>-Partialdruck nimmt mit steigender Temperatur die CO<sub>2</sub>-Permeabilität mindestens um den Faktor 4 zwischen der niedrigsten und der höchsten Temperatur zu. Eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Feed-Gas scheint nach Ostwal et al. zu einer allmählichen Sättigung der Aminogruppen mit adsorbiertem CO<sub>2</sub> zu führen. Während bei niedrigem Partialdruck genügend freie aktive Plätze vorhanden sind, die es den CO<sub>2</sub>-Molekülen durch „springen“ von Platz zu Platz ermöglichen, sich über einen Oberflächendifusionsprozess durch die Probe zu bewegen, führt eine mit CO<sub>2</sub> gesättigte Oberfläche zu einer reinen Knudsen-Diffusion. Der Zusammenhang zwischen Selektivität, Temperatur und Feedgas-Zusammensetzung ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Die Maximalwerte für CO<sub>2</sub>-Permeabilität (2,7\*10<sup>-10</sup>) und Selektivität von CO<sub>2</sub> über N<sub>2</sub> (10) wurden bei der höchsten untersuchten Temperatur von 120°C beim niedrigsten untersuchten CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Feed (5 Vol.-%) nachgewiesen.

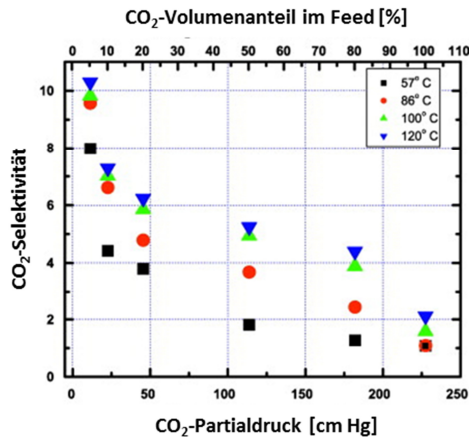


Abbildung 2-13:  
CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität in Abhängigkeit von  
Temperatur und Feedgaszusammensetzung  
(modifiziert nach [12]).

McCool et al.<sup>[14]</sup> führten eine Funktionalisierung der Oberfläche von mesoporösen Silicamembranen mit dem Ziel eines verbesserten CO<sub>2</sub>-Transports durch die Membran durch. Die Modifizierung wurde über Atomlagenabscheidung (ALD) von Aminopropyldimethylethoxysilan (APDMES), zum Teil unterstützt durch Ethylendiamin, und über einen postpräparativen Flüssigphasenprozess mit APTES erreicht. Die Porengröße der Membranen vor der Funktionalisierung wurde mit 0,8 bis 1,2 nm angegeben. Durchgeführt wurden CO<sub>2</sub>-Einzelgasmessungen sowie Messungen mit einem Wicke-Kallenbach System (25 % CO<sub>2</sub> in Helium) im Temperaturbereich zwischen 25 und 150°C. Die Funktionalisierung mit Aminogruppen führte jeweils zu einer Erhöhung der Permeationsraten für CO<sub>2</sub> im Vergleich mit den unmodifizierten Membranen. Die Permeabilität stieg mit der Temperatur an. McCool et al. kommen zu dem Schluss, dass ein hoher Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Aminogruppen, welche eine Interaktion von CO<sub>2</sub> mit der Silica-Oberfläche verhindern, den Transport von CO<sub>2</sub> durch die Membran positiv beeinflusst. FTIR-Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es bei der postpräparativen Flüssigphasenfunktionalisierung zu einer teilweisen Polymerisation von APTES kam. Es wird die Vermutung geäußert, dass die damit vermutlich einhergehende Abnahme von Porendurchmesser und Porosität die Permeabilität negativ beeinflusst.

Stoltenberg et al.<sup>[102]</sup> funktionalisierten ebenfalls Silica-Glasmembranen über die Flüssigphase mit APTES. Die Gläser wiesen eine Dicke von 0,5 mm und einen mittleren Porendurchmesser vor der Modifizierung von 5,0 nm auf. An den Gläsern wurden vor und nach der Funktionalisierung Einzelgas-Permeationsversuche (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) durchgeführt. Die CO<sub>2</sub>-Permeationsraten lagen vor der Funktionalisierung zwischen  $8,4 \cdot 10^{-12}$  bei 25°C und  $4,1 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  bei 150°C. Die CO<sub>2</sub>-Permeation nahm mit zunehmender

Temperatur etwas stärker ab als die N<sub>2</sub>-Permeation. Entsprechend fiel die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität von 1,1 bei 25°C auf 0,9 bei 150°C. Nach der Funktionalisierung wiesen die Membranen für alle untersuchten Gase deutlich niedrigere Permeationsraten auf. Auch nach der Funktionalisierung nimmt die CO<sub>2</sub>-Permeation mit zunehmender Temperatur von  $4,3 \cdot 10^{-12}$  bei 25°C auf  $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  bei 150°C ab. Die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität fiel im untersuchten Temperaturbereich von 1,0 auf 0,9. Stoltenberg et al. versuchen dieses Verhalten dadurch zu erklären, dass CO<sub>2</sub> im untersuchten Temperaturbereich in Form von Carbamat an der Oberfläche gebunden sei und somit die Oberflächendiffusion von CO<sub>2</sub> keine Rolle mehr spielt. Durch die nun dominierende Gasphasendiffusion werden Selektivitäten nahe an den theoretischen Knudsen-Wert erreicht.

In der Gesamtheit zeichnen die wenigen Veröffentlichungen kein einheitliches Bild, teils sind die veröffentlichten Ergebnisse widersprüchlich.

## **2.5 Ableitung der Zielsetzung der Arbeit aus dem Stand der Technik**

Der Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Adsorption/Desorption wird für aminofunktionalisierte Silica-Pulverschüttungen in der Literatur ausführlich diskutiert. Die Übertragung des Mechanismus auf Membranen ist hochattraktiv, da so eine kontinuierliche Prozessführung möglich wird. Die hohe Affinität des Materials für CO<sub>2</sub> sorgt auch in diesem Fall für dessen bevorzugte Adsorption aus dem Rauchgas. Entlang eines Partialdruckgradienten soll CO<sub>2</sub> anschließend entlang der Porenoberfläche durch die Membran diffundieren. Ein entsprechend klein gewählter Porendurchmesser, der durch die Adsorption von CO<sub>2</sub> weiter abnimmt, soll die Diffusion von N<sub>2</sub> durch die Membran hemmen.

Mit Aminogruppen modifizierte Silica-Membranen bieten für die Abscheidung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasströmen ein aussichtsreiches Potential, da sie im Gegensatz zu Polymermembranen

- eine höhere Temperaturbeständigkeit
- eine bessere Trennfunktion bei den im Rauchgas herrschenden Temperaturen
- gute Trenneigenschaften bei niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalten im Rauchgasstrom

erwarten lassen. Jedoch sind sowohl bezüglich der Membranherstellung als auch der Einstellung der Prozessbedingungen im Kraftwerk noch etliche grundlegende Fragen zu klären.

Eine Herstellung aminofunktionalisierter Silica-Membranen über die Co-Kondensationsroute scheint, insbesondere aufgrund der noch nicht zufriedenstellend gelösten Frage der hydrothermalen Stabilisierung des Materials, nicht zielführend zu sein. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein zweistufiger Ansatz verfolgt. Die erste Stufe umfasst die Entwicklung einer mesoporösen Silica-Schicht mittels eines geeigneten Templats (Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)). Die zweite Stufe umfasst die gezielte Veränderung der Oberflächenchemie der Silica-Schicht durch eine postpräparative Aminofunktionalisierung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES). Diese zweistufige Vorgehensweise bietet zum einen den Vorteil, dass die Absättigung der Oberflächensilanolgruppen während der Funktionalisierung eine signifikante Verbesserung der hydrothermalen Stabilität der Silica-Membran erwarten lässt. Zudem eröffnet sie mehr Spielraum für eine Optimierung der Membraneigenschaften, da sowohl die Schichteigenschaften, wie beispielsweise die Porengröße, als auch der Prozess der Aminofunktionalisierung unabhängig voneinander weiterentwickelt werden können.

Während der Einsatz von CTAB zur Herstellung mesoporöser Silica-Schichten auf dichten Trägern gut untersucht ist, fehlen systematische Untersuchungen zur Abscheidung der Schichten auf porösen Trägern. Insbesondere bei der hier angestrebten Schichtdicke von unter 100 Nanometern ist ein Einfluss der Kapillarkräfte des Trägers auf die sich ausbildende Porenstruktur zu erwarten. Die Möglichkeit einer reproduzierbaren Herstellung von Silica-Schichten mit mesoporöser Struktur und geringem Strömungswiderstand wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Aminofunktionalisierung über die Flüssigphase ist ein etabliertes, jedoch in vielfältiger Hinsicht problematisches Verfahren. Neben der Funktionalisierung über die Flüssigphase wird daher im Rahmen dieser Arbeit auch die Funktionalisierung der Membranen über ein Gasphasenverfahren (ALD-CVD) erprobt.

Essentiell für eine gezielte Weiterentwicklung der Membran ist ein grundlegendes Verständnis für den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den Gastransporteigenschaften der Membran. Die Analyse von Porengrößenverteilungen in dünnen Schichten ist bisher jedoch nur bedingt möglich. Ein aussichtsreiches Verfahren hierfür ist die Positronenlebensdauerspektroskopie (PALS) bei Verwendung moderierter Positronen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren erstmals zur tiefen aufgelösten Analyse gradiert aufgebauter Membranen eingesetzt.



Zur Eignung keramischer Membranen für einen Einsatz im Rauchgas gibt es in der Literatur bislang keine belastbaren Aussagen. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher erstmals systematisch das Verhalten der Membranen bei direktem Kontakt mit Rauchgas im Kraftwerk untersucht werden. Auf eine Aufbereitung des Rauchgases wurde bewusst verzichtet, so dass die Membranen der maximal möglichen Belastung ausgesetzt sind. Als besonders kritisch für einen Membranbetrieb angesehenen werden hohe  $\text{SO}_2$ - und Staubanteile im Rauchgas. Durch die Möglichkeit, Tests in zwei Kraftwerken durchführen zu können, bietet sich die einmalige Möglichkeit, Versuche sowohl in Rauchgas, dessen Aufbereitung dem Stand der Technik entspricht, als auch in Rauchgas, welches durch Aufbereitung in einer Pilotanlage eine vergleichsweise extrem niedrige  $\text{SO}_2$  und Staubkonzentration aufweist, durchführen zu können.

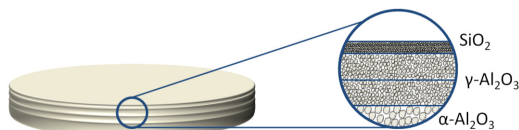


### 3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

#### 3.1 Membranherstellung

Um ihren Strömungswiderstand zu minimieren, werden keramische Membranen hinsichtlich ihrer Porengröße gradiert aufgebaut. Vom Substrat zur eigentlichen Funktionsschicht nimmt die Porengröße dabei stetig ab. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten aminofunktionalisierten Silica-Funktionsschichten wurden auf einen keramischen Träger, bestehend aus einem polierten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit einer  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, aufgebracht (siehe Abbildung 3-1). Dieser Träger lässt sich mit einer hohen Reproduzierbarkeit defektarm herstellen und weist eine geringe Oberflächenrauheit auf. Er eignet sich daher hervorragend zur Entwicklung neuer Membranfunktionsschichten und wird, auch mangels Alternativen, von vielen Forschergruppen verwendet. Die Funktionsschicht besteht aus Silica, in welches durch Verwendung eines Templats Poren eingebracht wurden. Dieses Porenvolumen stand für eine abschließende Modifizierung der Membran mit Aminogruppen zur Verfügung.

Die Herstellung des Substrats erfolgte über einen Schlickergussprozess. Die Applikation der Schichten wurde über Sol-Gel Tauchbeschichtungsverfahren realisiert. Die abschließende Aminofunktionalisierung erfolgte sowohl über Flüssig- als auch über Gasphasenprozesse.



**Abbildung 3-1:**  
Schematische Darstellung des Membranaufbaus.

##### 3.1.1 Substrat

Keramische  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrate wurden über ein Vakuumschlickergussverfahren hergestellt. Für die Suspension wurde kommerziell erhältliches  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (AKP-30, Fa. Sumitomo) in Wasser dispergiert. Als Dispergiermittel wurde Salpetersäure eingesetzt. Nach einer Homogenisierung mittels Ultraschalldesintegrator wurde die Suspension in Glasfilternutschen, deren Böden mit einem Membranfilter ausgelegt waren, gegossen. Die flüssige

Phase der Suspension wurde nun durch einen anliegenden Unterdruck über den Filter abgezogen. Nach dem Durchtrocknen der Grünkörper wurden diese bei 1100°C gesintert. Die Substratrohlinge wurden anschließend extern (Fa. BeaTec GmbH) auf Maß ( $\varnothing = 39$  mm,  $d = 2,5$  mm) gebracht, bevor eine abschließende Politur der Oberfläche durchgeführt wurde. Der Herstellungsprozess wurde im Detail bereits in den Arbeiten von Hauler<sup>[103]</sup> und Hoffmann beschrieben<sup>[104]</sup>. Die so hergestellten Substrate weisen eine mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porosität von 34,5 %, und einen mittleren Porenradius von 43 nm auf. Die CO<sub>2</sub>-Permeation liegt bei 50°C bei etwa  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ .

Die abschließende Reinigung der Substrate wurde komplett in einem Reinraum der Klasse 1000 durchgeführt. Die Membranen wurden nacheinander in Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, die polierte Oberfläche anschließend mit einem fusselfreien Reinraumbuch abgewischt. Um organische Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Substrate abschließend bei 800°C an Luft wärmebehandelt. Die so hergestellten Substrate wurden bis zu ihrer Beschichtung im Reinraum gelagert.

### 3.1.2 Zwischen- und Topschichten

#### $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht

Die Herstellung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschichten geht zurück auf einen von Yoldas<sup>[105]</sup> entwickelten Sol-Gel-Prozess. Dieser wurde in den 1980er Jahren des letzten Jahrhunderts an der Universität Twente von Leenaars et al.<sup>[106, 107]</sup> zur Herstellung geträgerter Membranen modifiziert und auch in den 1990er Jahren, wiederum an der Universität Twente, beständig weiterentwickelt<sup>[108-110]</sup>. In dieser, oder leicht abgewandelter, Form wird die Rezeptur mittlerweile von vielen Arbeitsgruppen, unter anderem auch am IEK-1, standardmäßig zur Herstellung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschichten verwendet.

Zur Herstellung wurde im ersten Schritt Aluminium-tri-sec-butoxide (Sigma-Aldrich, 97 %) in Wasser bei 90°C hydrolisiert und durch Peptisation mit 65 %iger Salpetersäure in eine stabile kolloidale Lösung (Sol) überführt. Dem so hergestellten Böhmit (AlO(OH))-Sol wurde vor der Beschichtung Polyvinylalkohol (PVA, Merck, vollhydrolysiert, zur Analyse, M ca. 60.000) zugegeben. Dieser soll eine Rissbildung während des Trocknens und der anschließenden Wärmebehandlung verhindern. Bevor das Sol zum Beschichten eingesetzt wurde, wurde es gefiltert, um Agglomerate zu entfernen. Eine abschließende Wärmebehandlung nach der Beschichtung bei 600°C führte schließlich zur Phasenumwandlung von Böhmit nach  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zur Konsolidierung der Schichten. Für eine detaillierte Beschrei-

bung der Herstellung sei auch an dieser Stelle auf die Arbeiten von Hauler<sup>[103]</sup> und Hoffmann<sup>[104]</sup> verwiesen.

Vor der PVA-Zugabe wurden routinemäßig Partikelgrößenmessungen mittels dynamischer Laserlichtstreuung zur Qualitätssicherung durchgeführt. Der so ermittelte  $D_{50}$  der im Sol vorliegenden Kolloide lag regelmäßig zwischen 20 und 30 Nanometern. Um die Oberfläche des Substrats zuverlässig abzudecken und das Risiko von Fehlern in der Zwischenschicht zu minimieren, wurde die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht doppelt ausgeführt. Mit der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Tauchbeschichtung wurden Gesamtschichtdicken zwischen vier und fünf Mikrometern erreicht. Um auf die Porengrößenverteilung der Schichten schließen zu können, wurde jeweils an einer Membran einer Beschichtungsserie eine Permporositätsmessung durchgeführt. Bei einer relativen Feuchte des Trägergases im Bereich von 75 bis 85 % ging die Permeation jeweils gegen null. Dies entspricht Kelvinradien im Bereich von 1,9, bis 3,3 nm. Diese von Serie zu Serie zu beobachtende Streuung der Porengrößenverteilungen liegt im akzeptablen Bereich. Das vollständige Versiegen des Trägergasstroms lässt zudem auf defektfreie Schichten schließen.

### **Silica-Topschicht**

Die Herstellung der Sole erfolgte nach Rezepten von Besson et al.<sup>[58, 59, 111]</sup> in zwei Schritten.

Der erste Schritt umfasste die Herstellung eines Stammsols. Zur Herstellung von ca. 50 ml Stammsol wurden zunächst 21,3 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS) (Sigma-Aldrich, Reagent Grade, 98 %) in 21,3 ml Ethanol (Sigma-Aldrich, Absolute,  $\geq 99,8$  %) vorgelegt. Um die Hydrolysereaktion zu starten, wurden zu dieser Lösung unter Rühren tropfenweise (1,5 ml/min) 8,65 ml Wasser zugegeben. Der pH-Wert des Wassers wurde zuvor durch Zugabe von Salzsäure auf 1,25 eingestellt. Die Säure dient zur Katalyse der Hydrolysereaktion. Das Molverhältnis Tetraethylorthosilicat/Ethanol/Wasser betrug somit 1,00/3,80/5,00. Um die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu beschleunigen, wurde das Sol für drei Stunden unter Rühren bei 40°C im Rückfluss erhitzt.

Der zweite Schritt, die Zugabe des als Templat eingesetzten Cetyltrimethylammoniumbromids (CTAB) (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,8$  %), erfolgte unmittelbar bevor das Sol zur Beschichtung verwendet wurde. Hierzu wurden in der Regel 3,5 g CTAB in 50 ml Ethanol gelöst. Diese Lösung wurde anschließend unter starkem Rühren mit dem Stammsol gemischt. Das Molverhältnis CTAB/Silizium betrug so 0,1 und sollte nach Abbildung 2-7 zur Ausbildung eines dreidimensionalen Porennetzwerks führen. Nach dem Mischen des Stammsols mit der CTAB-Lösung wurde das Sol weiter mit Ethanol verdünnt. Das volumetrische Verhältnis

Stammsol/Ethanol betrug in der Regel 1/10. Das fertige Sol wurde abschließend über einen Spritzenvorsatzfilter (Fa. Whatman / GE Healthcare) mit einer Porengröße von  $0,8\ \mu\text{m}$  gefiltert. Für bestimmte Versuchsreihen wurde der Anteil an CTAB im Sol sowie das Verdünnungsverhältnis mit Ethanol variiert.

Das fertige Sol wurde mit dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen tangentialen Tauchbeschichtungsverfahren auf die keramischen Träger, bestehend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, aufgebracht. Es wurde grundsätzlich nur eine Schicht aufgebracht, da sich herausstellte, dass beim Aufbringen einer zweiten Schicht die mittels CTAB erzeugten Poren der ersten Schicht versiegelt wurden.

Die abschließende Wärmebehandlung hatte zwei Ziele. Zum einen sollte das als Templat eingesetzte CTAB vollständig ausgebrannt werden, zum anderen sollte die Wärmebehandlung zu einer Konsolidierung des Silica-Netzwerkes führen ohne dabei jedoch die erzeugten Poren kollabieren zu lassen. Dafür wurden die Proben für zwei Stunden bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft mit einer Heiz- und Kühlrate von  $1\text{K/min}$  calciniert.

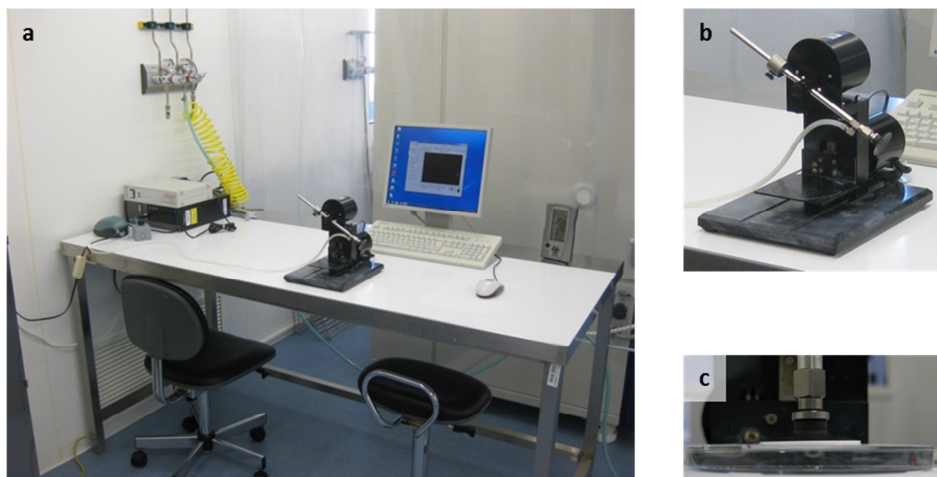
### 3.1.3 Tangentiales Tauchbeschichten

Sowohl Zwischen- als auch Funktionsschichten wurden über tangentiale Tauchbeschichtung auf die Substrate aufgebracht. Da die aufgetragenen Schichten pro Beschichtungsvorgang eine maximale Dicke von etwa  $100\ \text{nm}$  (Funktionsschicht) bzw. zwei bis drei Mikrometern (Zwischenschicht) aufwiesen, hätten Staubpartikel unweigerlich zu Defekten in der Membran geführt. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten in einem Reinraum der Klasse 1000 durchgeführt.

Bei dem zum Beschichten eingesetzten Gerät handelt es sich um einen älteren Prototyp der Fa. NIMA (siehe Abbildung 3-2), welcher ursprünglich manuell, mittels eines Potentiometers angesteuert wurde. Um die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsvorgangs zu verbessern, wurde der Tauchbeschichter im Rahmen dieser Arbeit auf Softwaresteuerung umgestellt. Hierzu wurde von der Firma KSV NIMA / Biolin Scientific, in der NIMA mittlerweile aufgegangen ist, die Software NIMA DC5.4 bezogen.

Die zu beschichtenden Substrate wurden durch Anlegen eines Unterdrucks über einen Saugnapf am Arm des Beschichters fixiert. Das Sol befand sich in einer Petrischale, die auf einem in der Höhe verstellbaren Tisch platziert wurde. Dieser Tisch wurde in der Höhe so eingestellt, dass das Substrat durch Rotation des Arms in das Sol eingetaucht werden

konnte, wobei die zu beschichtende Seite des Substrats vollständig Kontakt zum Sol hatte, sobald der Rotationsarm eine senkrechte Position einnahm (siehe Abbildung 3-2c)



**Abbildung 3-2:** Im Reinraum eingerichteter Arbeitsplatz mit dem eingesetzten Tauchbeschichter.

Die Software erlaubte die präzise Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit und der Haltezeit im Sol. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde für alle Sole konstant bei 600 mm/min gehalten. Die Haltezeit im Sol betrug grundsätzlich 10 s.

### 3.1.4 Aminofunktionalisierung

Das für die Modifizierung eingesetzte 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) mit seiner funktionellen Aminogruppe hat eine weite Verbreitung zur Oberflächenfunktionalisierung von Silica für verschiedenste Anwendungen gefunden. Die Funktionalisierung findet dabei fast ausnahmslos über die Flüssigphase statt. Der Einsatz größerer Mengen an Lösemitteln, die schlechte Reproduzierbarkeit sowie eine häufig zu beobachtende Autopolymerisation von APTES in Lösung sind Nachteile der Funktionalisierung über die Flüssigphase, die durch eine Modifikation über die Gasphase umgangen werden können. Trotz dieser zu erwartenden Vorteile gibt es nur vereinzelt aussagekräftige Studien, die sich der Funktionalisierung über die Gasphase widmen. Die Vielzahl an Veröffentlichungen zur Flüssigphasenfunktionalisierung beschreibt eine fast ebenso große Zahl an unterschiedlichen Vorgehensweisen. Das für diese Arbeit verwendete Rezept stellt hinsichtlich Prozesstemperatur, Konzentration des Prekursors im Lösemittel und Dauer der Exposition

einen Mittelweg dar. Im Gegensatz zu dem meist als Lösemittel eingesetzten Toluol wurde aus Gründen der Arbeitssicherheit auf 1-Propanol zurückgegriffen. Wertvolle Hinweise kamen zudem aus der Arbeitsgruppe von Prof. Enke (Universität Leipzig).

Im Fall der Aminofunktionalisierung über die Gasphase ist die Vorgehensweise an die von Ek et al.<sup>[71-74]</sup> durchgeführten Arbeiten angelehnt.

### **Aminofunktionalisierung über die Flüssigphase**

Vor der Modifikation wurden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -geträgerten Silica-Membranen über Nacht bei 120°C im Trockenschrank ausgeheizt, um adsorbiertes Wasser auszutreiben. Zur anschließenden Modifizierung wurde eine 0,064 M Lösung von  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APTES) (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) in wasserfreiem 1-Propanol (Sigma-Aldrich, Anhydrous, 99,7 %) eingesetzt. Ein Vakuuminfiltrationsprozess sollte sicherstellen, dass die Modifizierungslösung auch in die Poren der Silicaschicht eindringt. Hierzu wurden die Proben in einen Exsikkator eingebracht und ein Vakuum von etwa 200-400 mbar erzeugt. Die Proben wurden für 10 Minuten trocken im Vakuum gehalten bevor sie komplett in die Modifizierungslösung getaucht, und hier für weitere 30 Minuten bei 200-400 mbar gehalten wurden. Im Anschluss daran wurden die Proben in einem Reaktionskolben bei Atmosphärendruck für weitere 5 Stunden in der Modifizierungslösung unter Rühren im Rückfluss bei 80°C erhitzt. Nach Ablauf der fünf Stunden wurden die Proben für eine weitere Stunde in wasserfreiem 1-Propanol gespült und anschließend, wiederum über Nacht, bei 150°C im Trockenschrank ausgelagert.

### **Aminofunktionalisierung über die Gasphase**

Die Gasphasenmodifikation wurde am institutseigenen ALD-MOV-CVD-System LS400C (Fa. Von Ardenne Anlagentechnik GmbH) durchgeführt.

Als Prekursoren wurden  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APTES) (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) und demineralisiertes Wasser eingesetzt. Während APTES im Vorratsbehälter auf 40°C erwärmt wurde, wurde das Wasser auf 19°C heruntergekühlt. Die Überführung von APTES in die Prozesskammer wurde durch einen Argonstrom unterstützt, der durch den flüssigen Prekursor im Vorratsbehälter in die Prozesskammer geführt wurde. Der so erreichte Prozesskammerdruck lag bei etwa 600 Pa. Die Überführung von Wasser in die Prozesskammer musste nicht durch einen zusätzlichen Argonstrom unterstützt werden. In diesem Fall wurde durch Öffnen des entsprechenden Vorratsbehälters zur evakuierten Kammer hin ein Prozesskammerdruck von etwa 900 Pa erreicht. Zwischen den Gaseinlässen der



einzelnen Prekursoren wurde die Reaktionskammer gespült und evakuiert, um die Teilreaktionen voneinander zu trennen und auf die Oberfläche zu begrenzen. Bei der überwiegenden Anzahl der Versuche wurde lediglich ein Zyklus, vereinzelt jedoch auch zwei Beschichtungszyklen durchgeführt.

Die zu beschichtenden Proben wurden vor der Überführung in die Prozesskammer in der Vorkammer der Anlage auf 100°C vorgeheizt. Die Beschichtung selbst wurde bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt. Da keine Erfahrungswerte für die benötigten Einlasszeiten zur Absättigung der meist porösen Proben vorlagen, wurden diese sehr hoch angesetzt und zudem variiert. Die Einlasszeiten für APTES lagen zwischen 30 und 120 Minuten. Für Wasser bei jeweils der Hälfte der für APTES gewählten Zeiten.

Neben porösen Silica-Membranen wurden zur Prozessüberwachung parallel immer auch Bruchstücke von Siliziumwafern mitbeschichtet. Zudem wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dirk Enke (Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig) poröse Silica-Volumenproben für eine Funktionalisierung über die Gasphase zur Verfügung gestellt. Durch eine Kombination von spinodaler Entmischung und Sol-Gel-Übergang wurde bei diesen Proben eine bimodale Porenstruktur mit Mikro- und Makroporen erzeugt. Eine hydrothermale Nachbehandlung mit einer Ammoniak-Lösung bei 120°C führte zu einer Umwandlung der Mikroporen in Mesoporen<sup>[112, 113]</sup>. Der Porendurchmesser der so in Leipzig hergestellten Proben beträgt zwei Mikrometer für die Makroporen und 20-30 Nanometer für die Mesoporen. Die Proben wiesen eine Dicke von etwa zwei Millimetern und einen Durchmesser von etwa zwei Zentimetern auf. In der Arbeitsgruppe von Prof. Enke wird der mögliche Einsatz dieser Materialien für Sensoranwendungen untersucht. Hierzu werden die Proben in einem ersten Schritt über die Flüssigphase aminofunktionalisiert, wobei ebenfalls auf APTES als Prekursor zurückgegriffen wird. Der Modifizierungsprozess wird in Leipzig seit längerem optimiert, weshalb sich diese Proben sehr gut für einen Vergleich der in Leipzig und der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen eignen.

## **3.2 Charakterisierungsmethoden**

### **3.2.1 Rheometrie**

Um den Einfluss des als Templat eingesetzten kationischen Tensids CTAB auf die Viskosität der zur Beschichtung eingesetzten Sole zu bestimmen, wurden Viskositätsmessungen durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Rotationsviskosimeter. Hier wird ein Körper mit

definierter Geometrie durch einen Motor in der zu untersuchenden Flüssigkeit in Rotation versetzt und dabei das benötigte Drehmoment gemessen. Unter Berücksichtigung der Geometrie und der Drehgeschwindigkeit lässt sich hieraus die dynamische Viskosität der Flüssigkeit bestimmen. Die Messungen wurden am institutseigenen Rotationsviskosimeter Physica MCR 301 (Fa. Anton Paar) durchgeführt. Entsprechend der zu erwartenden niedrigen Viskositäten wurde ein für diese Messungen geeignetes koaxiales Doppelspalt-Zylindermesssystem (DG 26.7) ausgewählt. Messwerte wurde für Scherraten im Bereich zwischen 1 und 1000 s<sup>-1</sup> ermittelt.

### 3.2.2 Permporosimetrie

Die Permporosimetrie eignet sich zur Charakterisierung mesoporöser Schichten. Entsprechende Messungen wurden vorgenommen, um Aussagen zum Einfluss des als Templat eingesetzten kationischen Tensids CTAB auf die Porengrößenverteilung der für eine Aminofunktionalisierung vorgesehenen Silica-Schichten treffen zu können.

Das Messprinzip basiert auf dem kontrollierten Verblocken von Poren durch kapillare Kondensation eines kondensierbaren Gases. Hierzu wird ein nicht kondensierbares Trägergas, welches durch die zu analysierende Schicht strömt, schrittweise mit einem kondensierbaren Gas gesättigt. Im vorliegenden Fall wird mit Helium als Trägergas und Wasser als kondensierbarer Phase gearbeitet. Zu Beginn der Messung, bei geringer relativer Feuchte, adsorbiert Wasser zunächst auf der inneren Oberfläche der Poren. Es kommt zur Ausbildung der sogenannten t-Schicht. Durch die Erhöhung der relativen Feuchte werden dann zunehmend Poren, beginnend mit den kleinsten, durch kapillare Kondensation verblockt. Dies äußert sich in einer abnehmenden Permeation des Trägergases durch die Membran. Die Permeation stellt somit ein Maß für den Anteil bereits verblockter Poren dar. Das Phänomen der Kapillaren Kondensation wird durch die Kelvingleichung beschrieben<sup>[114]</sup>

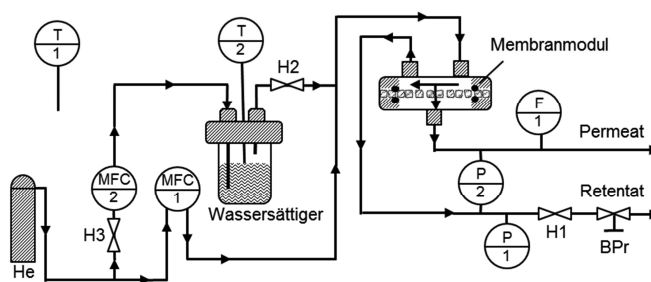
$$r_K = \frac{\gamma \cdot V_M \cdot \cos\theta}{R \cdot T \cdot \ln(p/p_0)} \quad (3-1)$$

mit dem Kelvinporenradius  $r_K$  [m], der Oberflächenspannung  $\gamma$  [kg/s<sup>2</sup>] sowie des molaren Volumens  $V_M$  [m<sup>3</sup>/mol] des Kondensats, dem Benetzungswinkel  $\theta$  [°], der universellen Gaskonstante  $R$  [J/mol·K], der Temperatur  $T$  [K] und der relativen Feuchtigkeit  $p/p_0$  [%]. Vereinfachend wird in der Regel von einer idealen Benetzung ausgegangen<sup>[115]</sup>. Um aus

dem Kelvinradius auf den Porenradius schließen zu können, muss zum Kelvinradius die Dicke der t-Schicht hinzuaddiert werden. Diese beträgt gewöhnlich zwischen 3 und 5 Å<sup>[116]</sup>.

Der Gültigkeitsbereich der Kelvingleichung ist nicht exakt definiert. Generell wird jedoch davon ausgegangen, dass die Kelvingleichung ihre Gültigkeit im Bereich der Mikroporen (< 2 nm) verliert. Im mikroporösen Bereich wird die Methode daher lediglich für qualitative Vergleiche zwischen Proben herangezogen.

Die Untersuchungen wurden an der institutseigenen Permporosimetrieanlage vom Typ EKR (Fraunhofer IKTS - Hermsdorfer Institut für Technische Keramik) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3-3 dargestellt. Zur Durchführung der Messung wurde die in ein Messmodul eingebaute Membran zunächst, geregelt über den Gasflussregler MFC1, mit Helium überströmt. Der Differenzdruck zwischen Retentat- und der zur Atmosphäre hin offenen Permeatseite wurde über das Druckregelventil BPr eingestellt. Schrittweise wurde nun der trockene Heliumstrom durch einen über den Gasflussregler MFC2 geregelten und durch Führen durch einen Wassersättiger befeuchteten Heliumstrom ersetzt. Entsprechend der Gasanteile konnte die Membran so mit einem Gasstrom definierter Feuchte überströmt werden. Unter Berücksichtigung der aktiven Membranfläche, der Wassertemperatur (T2), des Gasflusses durch die Membran (F1) und des Differenzdrucks (P2) konnte die momentane Permeation sowie der Kelvinradius (siehe Gleichung 1) der Poren, bei denen beim momentanen Feuchtegehalt kapillare Kondensation stattfindet, berechnet werden. Aus der Abnahme der Permeation mit steigender Feuchte lassen sich schließlich Rückschlüsse auf die Porengröße in der untersuchten Schicht ziehen.



**Abbildung 3-3:**  
Schematische Darstellung der  
Permporosimetrieanlage  
(modifiziert nach [104]).

### 3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDS)

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an Ober- und Bruchflächen von Membranen durchgeführt. Hierbei ging es insbesondere um die Beurteilung der durch die Auslagerung im Kraftwerk hervorgerufenen Veränderungen.

Im REM wird die Oberfläche der Probe durch einen fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Durch Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit der Probe werden verschiedene Signale erzeugt. Zur Bilderzeugung werden in dieser Arbeit Rückstreu- und Sekundärelektronen verwendet, zur Elementanalyse die charakteristische Röntgenstrahlung detektiert.

Die Signalintensität der Rückstreuelektronen hängt stark von der mittleren Ordnungszahl am Ort der Streuung ab, so dass hier Materialkontrastbilder erzeugt werden können. Sekundärelektronenbilder dagegen stammen aus oberflächennahen Bereichen des Wechselwirkungsvolumens und enthalten so vornehmlich Informationen über Oberflächenstrukturen. Die charakteristische Röntgenstrahlung dagegen stammt nahezu aus dem gesamten Wechselwirkungsvolumen der Primärelektronen mit der Probe, so dass hier eine deutlich geringere Ortsauflösung als mit Sekundär- und Rückstreuelektronen erreicht werden kann. Bei bekannter Probendichte lässt sich die Eindringtiefe  $R$  der Primärelektronen und damit die Ortsauflösung nach folgender Formel abschätzen<sup>[117]</sup>

$$R = 100 \cdot \frac{E^{1,43}}{\rho} \quad (3-2)$$

mit der Eindringtiefe  $R$  [nm], der Beschleunigungsspannung  $E$  [keV] und der Probendichte  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>]. Bei der in dieser Arbeit gewählten Beschleunigungsspannung für die EDS-Analysen von 15 keV ergibt sich bei einer Probendichte von 3,9 g/cm<sup>3</sup> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eine Eindringtiefe von 1,2 µm. Die Ortsauflösung ist folglich ausreichend für die Analyse der etwa 4-5 µm dicken Zwischenschichten.

Die Analysen wurden am institutseigenen Rasterelektronenmikroskop vom Typ Ultra55 (Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH), welches für EDS-Analysen mit einem Siliziumdriftdetektor (SDD) (Fa. Oxford Instruments plc) ausgestatte ist, durchgeführt.

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgenbeugungsanalysen wurde die Veränderung des Phasenbestands im Kraftwerk ausgelagerter Proben qualitativ erfasst. Zudem wurden Analysen zur Charakterisierung der Porenstruktur mesoporösen Silicas durchgeführt.

Röntgenstrahlung wird an den dreidimensional periodisch angeordneten Atomen einer Kristallstruktur gestreut. Die periodische Anordnung der Atome stellt dabei die Voraussetzung für die Beugung, das heißt die Überlagerung der von jedem Atom ausgehenden Kugelwellen zu einer Wellenfront dar. Die Beugung kann als Reflexion an den Netzebenen des Kristalls aufgefasst werden. Die Bedingungen, unter denen Beugung beobachtet werden kann, werden durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3-3)$$

mit dem Netzebenenabstand  $d$  [Å], dem Beugungswinkel  $\theta$  [°], der Beugungsordnung  $n$  [1, 2, 3,...] und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å].

Durch den in Kapitel 2-3 diskutierten Prozess der verdunstungsinduzierten Selbstorganisation können mesoporöse Silica-Schichten, die durch den Einsatz des kationischen Tensids CTAB hergestellt wurden, eine dreidimensional periodische Porenstruktur aufweisen. Während Silica selbst aufgrund seiner amorphen Struktur keinen Beitrag zur Beugung liefert, führt die Porenstruktur aufgrund ihrer Periodizität zum Auftreten von Beugung. Aus der Reflexlage kann, analog zur kristallinen Materialien, auf die Symmetrie des Porennetzwerks geschlossen werden. Durch die Berechnung von Netzebenenabständen sind zudem Aussagen zu Porengrößen möglich.

Die Analysen wurden überwiegend am institutseigene  $\theta/2\theta$ -Diffraktometer vom Typ D4 Endeavor (Fa. Bruker AXS GmbH) durchgeführt. Die Charakterisierung dünner mesoporöser Schichten wurde extern, im Röntgenlabor Dr. Ermrich, an einem  $\theta/\theta$ -Diffraktometer (STOE & Cie GmbH) vorgenommen. Die Analysen wurden jeweils unter Verwendung von Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

### 3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Untersuchungen wurden an Silica-Xerogelen und auf keramische Träger aufgetragenen Silica-Schichten durchgeführt, um Aussagen zu deren Mikrostruktur bzw. einer eventuell vorhandenen Mesostruktur treffen zu können.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird der zu beobachtende Probenausschnitt von parallel auf die Probe einfallenden Elektronen durchleuchtet. Die Probe muss hierzu entsprechend dünn sein. Werden zur Bildgebung ausschließlich bei ihrem Durchtritt durch die Probe nicht gestreute Elektronen herangezogen, so erhält man einen Massendickenkontrast, da Atome mit höherer Ordnungszahl sowie dickere Probenbereiche stärker streuen. Dieser Abbildungsmodus ist insbesondere zur Untersuchung amorpher Materialien geeignet.

Die Untersuchungen wurden am Ernst-Ruska-Centrum (ER-C) an Geräten vom Typ Tecnai F20 und Titan 80-300 (beide Fa. FEI) bei Beschleunigungsspannungen zwischen 200 und 300 kV durchgeführt. Zur Untersuchung der geträgerten Silica-Schichten wurden TEM-Lamellen mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präpariert. Zur Untersuchung der Xerogele wurden diese gemörsert und auf ein TEM-Grid aufgestreut.

### 3.2.6 N<sub>2</sub>-Sorption

Stickstoffsorptionsmessungen wurden durchgeführt, um die durch den Einsatz des kationischen Tensids CTAB erzeugten Poren in Silica-Xerogelen zu charakterisieren. Unter anderem aufgrund der benötigten Probenmenge (> 50 mg) eignet sich die Methode nicht zur Analyse der geträgerten Silica-Schichten selbst.

Bei der Stickstoffsorption handelt es sich um ein Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie von Porengrößenverteilungen und Porenvolumina nach einer Fülle verschiedener Auswertemethoden. Hierzu werden zunächst Stickstoffsorptionsisothermen aufgenommen. Diese beschreiben den Gleichgewichtszustand der Sorption bei konstanter Temperatur. Die Probe befindet sich hierzu in einer Messzelle, die evakuiert und auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff heruntergekühlt wird. Schrittweise wird nun Stickstoff in die Messzelle injiziert, der an der Oberfläche der Probe physisorbiert wird. Während der Messung wird der sich einstellende Relativdruck  $p/p_0$  und die Menge des hierzu benötigten Stickstoffs aufgezeichnet und so die Adsorptionsisotherme erstellt. Während sich zunächst eine Monolage ausbildet, kommt es bei höheren Relativdrücken zur

Ausbildung von Multilagen und kapillarer Kondensation. Abschließend kann die Desorptionsisotherme aufgezeichnet werden.

Im Relativdruckbereich von etwa 0,05 bis 0,3 ist die gemessene Menge an adsorbiertem bzw. desorbiertem Gas proportional zur Oberfläche. Diese Eigenschaft lässt sich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET ausnutzen<sup>[118]</sup>. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung aus den Sorptionsisothermen wurde auf das Horvath-Kawazoe-Verfahren zurückgegriffen, welches auch Aussagen zu Mikroporen zulässt<sup>[119]</sup>. Das Porenvolumen wurde nach der Gurvich-Regel bestimmt. Hier wird davon ausgegangen, dass bei einem Relativdruck  $p/p_0 \geq 0,95$  durch kapillare Kondensation das Porenvolumen vollständig mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist.

Die Analysen wurden an einem volumetrischen Gasadsorptionsgerät vom Typ Sorptomatic 1990 (Fa. ThermoFinnigan) aufgenommen. Zur Auswertung wurde die Software Advanced Data Processing V.5.1 (Fa. ThermoElectron) herangezogen.

### 3.2.7 Helium-Pyknometrie

Die He-Pyknometrie wurde eingesetzt, um das Reinvolumen von Festkörpern zu ermitteln. Das Messprinzip beruht auf dem Gesetz von Boyle-Marriot, wonach das Produkt aus Gasvolumen und Gasdruck bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant bleibt.

Für die Messung wird die Probe in eine Probenkammer mit bekanntem Volumen  $V_1$  eingewogen, die Kammer mit Helium gespült und ein Messdruck  $p_1$  eingestellt. Durch Öffnen der Probenkammer hin zu einem Zusatzvolumen  $V_2$  erfolgt ein Druckabfall und ein Gleichgewichtsdruck  $p_2$  stellt sich ein. Das Probenvolumen  $V_{\text{Probe}}$  berechnet sich nach Gleichung (3-4)

$$V_{\text{Probe}} = \frac{V_1 + V_2}{1 - p_1/p_2} \quad (3-4)$$

Aus dem Quotienten der Probenmasse und dem Probenvolumen lässt sich nun die Reindichte berechnen.

Die Messungen wurden am institutseigenen Gerät vom Typ Ultrapycnometer 1000 (Fa. Quantachrome GmbH & Co.KG) durchgeführt.

### 3.2.8 Gaspermeationsmessungen

Zur Durchführung von Permeationsmessungen wird zwischen Feed- und Permeatseite der Membran eine Partialdruckdifferenz erzeugt, die als treibende Kraft für die Diffusion von Gasmolekülen durch die Membran wirkt. Normiert man den sich einstellenden Fluss  $J$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] einer Gaskomponente durch die Membran auf die entsprechende Partialdruckdifferenz und die Membranfläche, so erhält man die Permeation  $F$  [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ]. Neben der, auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten, SI-Einheit für die Permeation  $F$  sind diverse weitere Einheiten gebräuchlich. Zur besseren Veranschaulichung der SI-Einheit sei erwähnt, dass  $1,0\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  etwa  $0,8 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  entsprechen.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung einer Membran ist ihre Selektivität  $\alpha$ . Sie ist ein Maß für die Fähigkeit einer Membran, eine Komponente aus einem Stoffgemisch abzutrennen. Liegen Werte für die Permeation von Einzelgasen vor, so kann die ideale Selektivität berechnet werden, die sich aus dem Quotient der jeweiligen Permeationswerte der Gaskomponenten  $m$  und  $n$  ergeben:

$$\alpha = \frac{F_m}{F_n} \quad (3-5)$$

Bei der Verwendung von Mischgasen kann die Gaszusammensetzung auf Feed- und Permeatseite mit geeigneten Analyseverfahren bestimmt werden. Im Falle eines binären Gasgemischs mit den Komponenten  $m$  und  $n$  sowie den Stoffmengenanteilen  $x$  und  $y$  auf der Feed- bzw. Permeatseite berechnet sich die Selektivität wie folgt:

$$\alpha = \frac{y_m}{x_m} \cdot \frac{y_n}{x_n} \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{y_m}{1-y_m} \cdot \frac{1-x_n}{x_n} \quad (3-6)$$

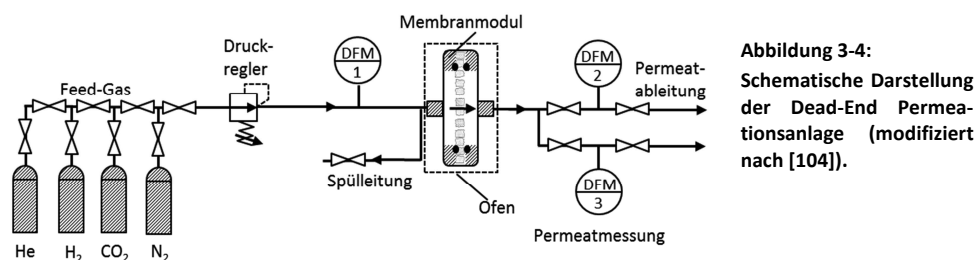
#### Dead-End Messungen

Dead-End Messungen zur Bestimmung der Permeation von Einzelgasen ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ ) wurden am institutseigenen Messstand durchgeführt.

Vor Beginn einer jeden Messung wurden die bereits ins Modul eingebauten Membranen für mehrere Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  feedseitig mit Helium überströmt. In einem ersten Schritt wurden anschließend die Flüsse von  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  durch die Membran bei  $110^\circ\text{C}$  erfasst. In einem zweiten Schritt wurden dann die Flüsse von  $\text{CO}_2$  und schließlich  $\text{N}_2$  in einem Temperaturbereich von  $30$  bis  $190^\circ\text{C}$  gemessen. Feedseitig wurde in der Regel mit einem Druck von  $5$  bar absolut gearbeitet. Davon abgewichen wurde nur, wenn der sich



einstellende Gasfluss durch die Membran zu hoch war, um mit den vorhandenen Durchflussmessern erfasst werden zu können. Abbildung 3-4 zeigt schematisch den Aufbau des Messstands.



Das Gas wird durch entsprechende Ventilstellung auf die Feedseite der Membran geleitet. Durch Öffnen einer Spülleitung kann der Feedraum mit dem zu messenden Gas gespült werden. Nach dem Schließen der Spülleitung kann über einen Druckregler ein definierter Eingangsdruck eingestellt werden. Das Membranmodul selbst befindet sich in einem Ofen und kann so bis auf 200°C aufgeheizt werden. Feed- und Permeatseite werden im Modul durch Viton-O-Ringe voneinander getrennt. Der Durchmesser des auf der Membran aufliegenden O-Rings beträgt 2,0 cm, die effektive Messfläche so 3,14 cm<sup>2</sup>. Die Permeatseite ist zur Atmosphäre hin offen, so dass sich eine Druckdifferenz über die Membran von 4 bar ergab. Der Permeatfluss wird über Durchflussmesser (DFM2, DFM3; Smart Mass Flow Meter, Fa. Brooks), die einen Bereich von 0 bis 40 ml/min abdecken, erfasst.

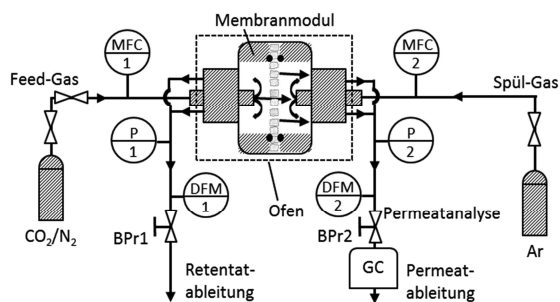
Ein Messwert wurde genommen, nachdem sich ein konstanter Fluss durch die Membran eingestellt hatte. Der Gasfluss durch die Membran wurde alle sechs Sekunden aufgezeichnet. Von einem konstanten Gasfluss durch die Membran wurde ausgegangen, wenn die Standardabweichung der für den Fluss gemessenen Werte innerhalb der letzten zehn Minuten bei etwa 0,01 ml/min lag. Der Mittelwert dieser Werte wurde dann als Messwert genommen.

### Cross-Flow Messungen

Cross-Flow Messungen wurden an der University of Alberta und am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt.

Im Rahmen eines zehntägigen Aufenthalts an der University of Alberta (Department of Chemical and Materials Engineering) wurden Mischgasmessungen (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 15/85) an zwei aminofunktionalisierten Silica-Membranen durchgeführt. Vor der Durchführung wurden

die Membranen für mehrere Tage bei 110°C im Trockenschrank ausgeheizt. Die Messungen selbst wurden bei Temperaturen von 70, 90, 110, 130, 190 und 30°C - in dieser Reihenfolge - durchgeführt. Der feedseitige Volumenstrom betrug während der Messungen 100 sccm. Der Druck auf der Feedseite 5 bar<sub>abs</sub>, auf der Permeatseite 1 bar<sub>abs</sub>. Abbildung 3-5 zeigt schematisch den Aufbau des Messstands.



**Abbildung 3-5:**  
Schematische Darstellung der  
Cross-Flow Permeationsanlage  
(modifiziert nach [104]).

Das Gasgemisch wird durch entsprechende Ventilstellung auf die Feedseite der Membran geleitet. Der Fluss wird dabei durch einen Flussregler (MFC1) geregelt, der gewünschte Druck durch ein Druckregelventil (BPr1) eingestellt und durch einen Drucksensor (P1) erfasst. Mit dem auf der Permeatseite eingesetzten Spülgas (Argon) wird analog verfahren. Feed- und permeatseitig können Drücke bis etwa sechs Bar absolut eingestellt werden. Das Membranmodul selbst befindet sich in einem Ofen und kann so bis auf 200°C aufgeheizt werden. Feed- und Permeatseite werden im Modul durch Silikon-O-Ringe voneinander getrennt. Der Durchmesser des auf der Membran aufliegenden O-Rings beträgt 2,23 cm, die effektive Messfläche so 3,91 cm<sup>2</sup>. Die Flüsse von Retentat und Permeat-Spülgasgemisch werden mit Seifenblasenzählern (DFM1 und DFM2) ermittelt. Die Zusammensetzung des Permeat-Spülgasgemischs wurde mittels eines mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestatteten Gaschromatographen (GC) (G50, Fa. Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) analysiert.

Die GC-Analysen wurden im Abstand von etwa zehn Minuten durchgeführt. Konnte bei drei aufeinanderfolgenden Analysen keine größeren Abweichungen zwischen den ermittelten Werten festgestellt werden, wurde die Messung beendet und das arithmetische Mittel dieser drei Werte als Messwert genommen.

Die Messungen am Karlsruher Institut für Technologie wurden unter der Leitung von Dr. Holger Dörr an der DVGW-Forschungsstelle des Engler-Bunte-Instituts im Rahmen eines



### 3.2.9 Laser-Ellipsometrie

Die Laser-Ellipsometrie wird unter anderem zur Bestimmung von Schichtdicken eingesetzt. Die Methode macht sich den Umstand zunutze, dass sich der Polarisationszustand polarisierten Lichts durch Reflexion an einem Schichtsystem ändert. Die Änderung beruht auf der Interferenz reflektierter Teilstrahlen und ist somit von Dicke und Brechungsindex der einzelnen Schichten abhängig. Mit Hilfe eines Ellipsometers wird diese Änderung nach erfolgter Reflexion an einer Probe bestimmt und zur Berechnung der Schichtdicke herangezogen.

Die Messungen wurden am institutseigenen Ellipsometer vom Typ SE 400adv (Fa. SENTECH Gesellschaft für Sensortechnik mbH) durchgeführt. Gemessen wurde unter einem Einfallswinkel von 70°. Als Lichtquelle diente ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Bereits vor der Funktionalisierung mittels eines Aminosilans wurde die Schichtdicke der nativen Oxidschicht der zu beschichtenden Siliziumwafer gemessen. Nach der Silanisierungsreaktion wurde eine erneute Schichtdickenmessung vorgenommen. Der Brechungsindex der aufgetragenen organischen Schicht ist nicht genau bekannt. Brechungsindizes organischer Schichten liegen jedoch typischerweise zwischen 1,4 und 1,5<sup>[120]</sup>. Aus diesem Grund werden die native Oxidschicht und die aufgetragene Schicht in der Literatur als optisch identisch angenommen<sup>[77, 121-123]</sup>. So konnte durch Subtraktion der Schichtdicken ein Wert für die aufgetragene Silanschicht ermittelt werden. Im Einzelnen wurden folgende Brechungsindizes eingesetzt:  $n_{\text{Luft}} = 0$ ,  $n_{\text{SiO}_2} = n_{\text{Silan}} = 1,460$ ,  $n_{\text{Si}} = 3,874$ . Bei allen angegebenen Werten für Schichtdicken handelt es sich um Mittelwerte von etwa zehn Messungen, die an unterschiedlichen Positionen der jeweiligen Probe durchgeführt wurden.

### 3.2.10 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode der Oberflächenanalytik. Die Informationstiefe beträgt nur wenige Nanometer. Die Methode erlaubt eine quantitative Analyse der Elementzusammensetzung der Oberfläche, lediglich Wasserstoff und Helium können nicht direkt nachgewiesen werden. Zur Analyse von Schichtsystemen besteht des Weiteren die Möglichkeit einer Tiefenprofilierung durch einen schrittweisen Materialabtrag durch Sputtern mit Argon-Ionen. Eine entsprechende Sputterquelle ist in der verwendeten Messapparatur integriert. Die im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführten Analysen sollten Auskunft über die durch die Aminofunktionalisierung hervorgerufenen chemischen Veränderungen geben.

Das Messprinzip beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Rumpfelektronen können aus ihrer Bindung gelöst werden, indem sie Photonen absorbieren. Aus der kinetischen Energie dieser Photoelektronen lässt sich deren Bindungsenergie bestimmen. Diese wiederum ist charakteristisch für das Element aus dem das Elektron stammt. Die Anzahl der Photoelektronen mit einer bestimmten Energie ist dabei proportional zur Häufigkeit des Auftretens des jeweiligen Elements in der Probe. Kleine Unterschiede in den Bindungsenergien von Photoelektronen desselben Elements erlauben zudem Aussagen über die chemischen Bindungsverhältnisse.

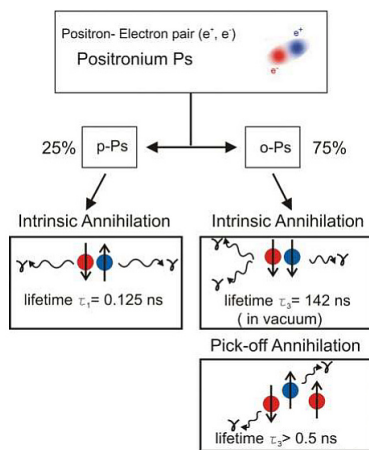
Die Analysen wurden am Zentralinstitut für Analytik (ZEA-3) an einem Gerät vom Typ VersaProbe II (Fa. Physical Electronics PHI) durchgeführt. Als Photonenquelle dient hier monochromatische Aluminium-K $\alpha$ -Röntgenstrahlung. Der Messfleckdurchmesser betrug bei Messungen an der Oberfläche drei Millimeter, wurden Sputter-Tiefenprofile erstellt, betrug er lediglich 200 Mikrometer.

### **3.2.11 ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS)**

Die ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS) kann, indem ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer von ortho-Positronium und der Porengröße im zu untersuchenden Material hergestellt wird, zur Bestimmung von Porengrößenverteilungen eingesetzt werden. Sie eignet sich insbesondere auch zur Bestimmung von Porengrößen im sub-Nanometer und Nanometerbereich amorpher Materialien und ist damit prädestiniert für die Untersuchung von amorphem Silica.

Die Methode basiert auf dem pick-off-Zerfall von Positronium (Ps). In Nichtleitern kommt es bei der Kollision eines Positrons mit einem Elektron entweder zu dessen Annihilation oder zur Bildung eines Positron-Elektron-Paars, Positronium genannt. Gebildet wird entweder ein para- oder ein ortho-Positronium. Das para-Positronium kann aufgrund seiner zu kurzen intrinsischen Lebensdauer (0,125 ns) nicht zur Materialcharakterisierung herangezogen werden. Das langlebigere ortho-Positronium (142 ns) dagegen kann auf unterschiedliche Weise mit dem Festkörper wechselwirken. Am häufigsten ist der pick-off Zerfall. Hierbei zerstrahlt das Positronium mit einem Elektron unter Abgabe zweier  $\gamma$ -Quanten. Die Vorgänge sind in Abbildung 3-7 übersichtlich dargestellt. Je kleiner nun die im Festkörper vorhandenen Poren - also Bereiche geringerer Elektronendichte - sind, desto

größer ist die Wahrscheinlichkeit einer pick-off Zerstrahlung. Es besteht folglich ein direkter Zusammenhang zwischen der ortho-Positronium Lebensdauer und der Porengröße im Festkörper. Durch den Einsatz geeigneter Modelle lässt sich aus den gemessenen Lebensdauern eine Porengrößenverteilung im Festkörper bestimmen.

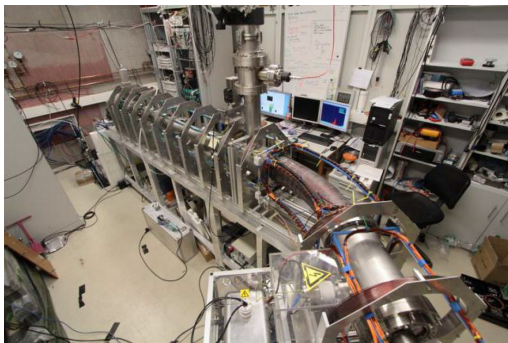


**Abbildung 3-7:**  
Bildung und Zerstrahlung von Positronium in Nichtleitern  
(modifiziert nach [124]).

Positronen entstehen unter anderem beim  $\beta^+$ -Zerfall radioaktiver Isotope. Konventionelle Laborsysteme machen sich diesen Umstand zunutze und verwenden meist  $^{22}\text{Na}$  als Positronenquelle. Diese Quellen besitzen jedoch nur eine vergleichsweise geringe Intensität. Aufgrund ihrer hohen Positronenenergie (bis zu 544 keV) und der damit verbundenen hohen Eindringtiefe lassen sie zudem nur die Untersuchung von Volumeneigenschaften zu. Zur Untersuchung von Oberflächenbereichen und dünnen Schichten müssen folglich niederenergetische Positronen zur Verfügung stehen. Ist der Sondenstrahl zudem monoenergetisch, dann lassen sich über die Variation der Positronenenergie tiefenaufgelöste Analysen durchführen. Die Analyse von Mikroporen stellt zudem, aufgrund der hier sehr kurzen Lebensdauer der Positronen, sehr hohe Anforderungen an die Zeitauflösung der Positronenlebensdauerermessung.

Das seit dem Frühjahr 2013 externen Nutzern zur Verfügung stehende Teilsystem MePS (*Monoenergetic Positron Source*) der Positronenquelle des Elektronenlinearbeschleunigers ELBE (*Elektronen Linearbeschleuniger für Strahlen hoher Brillanz und niedriger Emittanz*) des Helmholtz Zentrums Dresden Rossendorf (HZDR) erfüllt grundsätzlich all diese Anforderungen. Messungen an Silica-Membranen fanden im Rahmen des Experiments

„Pore size analysis of microporous, silica-based gas separation membranes at the MePS beam line“ statt, für welches im Rahmen dieser Arbeit Strahlzeit beantragt wurde. Der Aufbau des dortigen Systems wird maßgeblich von Herrn Prof. Krause-Rehberg betreut <sup>[125-127]</sup>. Mittels Paarbildung wird aus dem primären Elektronenstrahl der ELBE-Anlage in einem Wolframtarget ein gepulster, monoenergetischer Positronenstrahl erzeugt, welcher ins Positronenlabor (siehe Abbildung 3-8) geleitet wird. Hier sorgt ein System von Pulsformern und Pulsbündlern dafür, dass eine möglichst hohe Zeitauflösung bei geringem Untergrund erreicht wird. Direkt vor der Probe werden die Positronen schließlich definiert beschleunigt. Die Energie der Positronen kann dabei zwischen 0,5 und 30 keV frei gewählt werden. Die Informationstiefe reicht dadurch von wenigen Nanometern bis wenigen Mikrometern. Der Durchmesser des auf die Probe treffenden Positronenstrahls beträgt etwa vier Millimeter. Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurden bei Positronenenergien zwischen 0,5 und 12 keV durchgeführt.



**Abbildung 3-8:**  
**Positronenlabor der Strahlungsquelle ELBE**

Die Auswertung der Lebensdauerspektren wurde von Maik Butterling, Mitarbeiter der Kernphysik des HZDR übernommen. Im ersten Schritt wurden hierzu die Lebensdauerspektren durch Anwendung einer Maximum-Entropie-Methode <sup>[125]</sup> in kontinuierliche Lebensdauerverteilungen umgewandelt. Im zweiten Schritt wurde das erweiterte Tao-Eldrup Modell <sup>[128]</sup> eingesetzt, um aus den Lebensdauern der kontinuierlichen Verteilungen mittlere Porengrößen zu berechnen. Hierfür wurde eine zylindrische Porengeometrie angenommen.

### 3.3 Auslagerung von Membranen im Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke

Zur Untersuchung der Alterung von keramischen Membranen unter anwendungsnahen Bedingungen wurden Auslagerungsversuche im Rauchgas des Braunkohlkraftwerks Niederaußem, teils auch im mit Steinkohle befeuerten Rheinhafen-Dampfkraftwerk Karlsruhe durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Membranen hinter der Rauchgasreinigung, bestehend aus Entstickung, Entstaubung und Entschwefelung, in direkten Kontakt mit dem Rauchgas gebracht. An diesem Punkt besitzt das Rauchgas eine Temperatur von etwa 60-70°C, der CO<sub>2</sub>-Partialdruck liegt bei 130-150 mbar. Die Auslagerungsdauer variierte zwischen 100 Stunden („Kurzauslagerung“) und 1000 Stunden („Langzeitauslagerung“). Durch Anlegen eines Unterdrucks von < 50 mbar auf der Membranrückseite wurde bei einigen der Proben während der Auslagerung ein Gasfluss durch die Probe realisiert.

#### 3.3.1 Aufbau des Membranprüfstands und Position im Kraftwerk

Der Versuchsaufbau für die in dieser Arbeit durchgeführten Auslagerungsversuche ist in Abbildung 3-9 gezeigt.

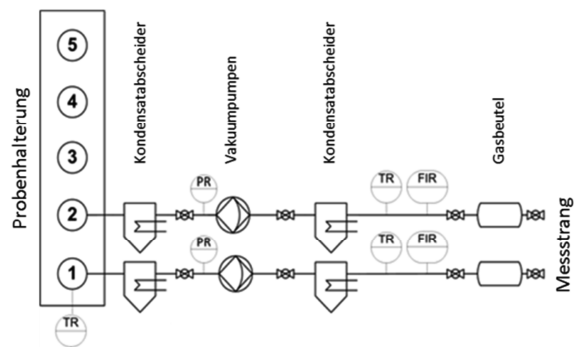


Abbildung 3-9:

Membranprüfstand zur Untersuchung des Alterungsverhaltens von Membranen im Rauchgas.

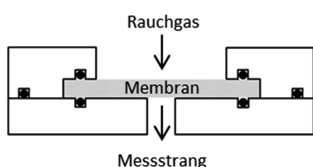
PR: Drucksensor  
TR: Temperatursensor  
FIR: Durchflussmesser

Für die Auslagerungsversuche wurde auf den Membranprüfstand zurückgegriffen, welcher bereits im Rahmen des METPORE Projekts entwickelt<sup>[10]</sup> und im Rheinhafen-Dampfkraftwerk Karlsruhe betrieben wurde. Für die aktuellen Versuche wurden jedoch umfangreiche Modifikationen vorgenommen, um den Prüfstand an die Gegebenheiten im Kraftwerk Niederaußem anzupassen.



### Probenhalterungen

Die eingesetzten Probenhalterungen bieten Aufnahmen für fünf Membranen mit Durchmessern von 36 Millimetern (Karlsruhe) bzw. 39 Millimetern (Niederaußem) und einer Dicke von etwa zwei Millimetern. Die Dichtung zwischen Feed- und Permeatraum an den einzelnen Messpositionen erfolgt mittels O-Ringen (Viton, Fa. DuPont). Eine Skizze des Querschnitts an einer der fünf Messpositionen ist in Abbildung 3-10 zu sehen. An den Positionen 1 und 2 der Probenhalterungen können durch Anlegen eines Unterdrucks auf der Membranrückseite Versuche mit kontinuierlicher Permeation durchgeführt werden. Die Positionen 3 bis 5 sind für reine Auslagerungsversuche ohne Gasdurchfluss vorgesehen. Die Temperatur am Probenhalter wird mittels eines Thermoelements an Position 1 gemessen.



**Abbildung 3-10:**  
Querschnittsskizze durch eine Messposition.

Die Probenhalterung wurde während der Auslagerungsversuche im Rauchgaskanal so orientiert, dass die Rückseite des Halters vom Rauchgas angeströmt wurde, so dass die Membranoberflächen auf der von der Strömung abgewandten Seite lagen.

Während für die Auslagerungsversuche in Karlsruhe auf die vorhandene Probenhalterung aus dem METPORE Projekt zurückgegriffen wurde, wurde für den Einsatz in Niederaußem in der institutseigenen Werkstatt ein an die Verhältnisse in Niederaußem angepasster Probenhalter angefertigt. Als Werkstoff wurde, wie bereits für den Probenhalter in Karlsruhe, ein austenitischer CrNi-Stahl (1.4571) eingesetzt. Die Veränderungen am Probenhalter betreffen im Wesentlichen die Abmessungen des Halters, die an den geringeren Durchmesser des Rauchgaskanals und des für den Anschluss vorhandenen Flanschs in Niederaußem angepasst wurden. Zudem stellte sich heraus, dass der Werkstoff des Probenhalters für die in Niederaußem herrschenden Verhältnisse keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit aufweist. Durch eine zusätzliche Elektropolitur der Oberfläche konnte eine verbesserte Standzeit des Probenhalters erreicht werden, so dass Auslagerungsversuche bis zu einer Dauer von über 1000 Stunden durchgeführt werden konnten. Abbildung 3-11 zeigt den in Niederaußem eingesetzten Probenhalter vor der Auslagerung.



**Abbildung 3-11:**

**Im Kraftwerk Niederaußem eingesetzter Probenhalter. Länge: 670 mm ab Flansch.**

### **Messstrang**

Die Triebkraft für eine Gasdiffusion durch die Membranen an den Positionen 1 und 2 der Probenhalter wird durch eine hinter der Membran angeordnete Membranvakuumpumpe (DIVAC 1.2 L, Fa. Oerlikon Leybold Vacuum GmbH) realisiert. Der Druck hinter der Membran wird mit einem Absolutdruckmesser (S10, Fa. WIKA) überwacht.

Vor und hinter der Vakuumpumpe angeordnete Peltier-Gaskühler (ECP2000, Fa. M&C TechGroup GmbH) ermöglichen durch eine Absenkung des Taupunkts (Gasausgangstau- punkt 5°C) eine sichere Kondensatabscheidung. Das anfallende Kondensat wird in Sammelbehälter abgeführt. Die Integration der Kondensatabscheider wurde speziell für den Einsatz in Niederaußem notwendig, da hier gegenüber Karlsruhe ein deutlich höherer Wasserdampfgehalt im Rauchgas vorliegt und eine Kondensation in der Pumpe und im Messstrang vermieden werden sollte.

Hinter dem zweiten Kondensatabscheider wird die Temperatur mittels eines Thermoele- ments gemessen. Anschließend strömt das Permeat durch einen Massenflussmesser (Serie 358, Fa. Analyt-MTC Messtechnik GmbH & Co. KG). Hinter dem Massenflussmesser besteht die Möglichkeit der Gasentnahme über Gasbeutel. Das entnommene Gas kann im Labor gaschromatographisch hinsichtlich seiner Zusammensetzung analysiert werden.

Zur Aufzeichnung der Messdaten wird ein Grafiksreiber (Minitrend QX, Fa. Honeywell International Inc.) eingesetzt.

### **Position des Prüfstands im Rauchgaskanal**

An der gewählten Messposition, hinter der Entschwefelung, unmittelbar bevor das Rauchgas in den Schornstein geleitet wird, würden sich Systeme zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> mit verhältnismäßig geringem Aufwand an bereits bestehenden Kraftwerken nachrüsten lassen. Zudem bietet die Position den Vorteil, dass hier die niedrigsten Temperaturen und die niedrigsten Belastungen durch Staub und potentiell für die Membranen schädliche Spurengase zu finden sind. Als Nachteil dieser Position hat sich der hohe Feuchtegehalt des

Rauchgases herausgestellt. Dieser Punkt wird im Folgenden noch ausführlicher diskutiert werden.

Die hier durchgeführten Versuche sollen Hinweise dafür liefern, ob die verwendeten keramischen Membranen und Membranwerkstoffe unter den an der Messposition herrschenden Bedingungen eingesetzt werden können. Dies würde, aufgrund entfallender Mehrkosten für eine weitere Aufbereitung des Rauchgases, einen potentiellen Vorteil gegenüber Polymermembranen bedeuten. Polymermembranen, wie beispielsweise die kommerziell erhältlichen Membranen PEBAX® oder PolyActive®, welche als potentielle Kandidaten für die großtechnische Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus Rauchgasen gehandelt werden, zeigen im Labor CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Selektivitäten bis 60<sup>[37]</sup> bei 20°C und Flussraten über 2 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>\*h\*bar. Insbesondere hohe Temperaturen wirken sich jedoch stark negativ auf das Trennverhalten dieser Membranen aus. Zudem wurde bereits gezeigt, dass bereits eine vergleichsweise kurze Exposition in Rauchgas zum Auftreten irreversibler Schäden an der Membran führt<sup>[10]</sup>, so dass deren Einsatz an den hier untersuchten Messpositionen mit direktem Kontakt zum Rauchgas nicht sinnvoll erscheint.

Die Auslagerungsversuche wurden überwiegend im Block K des Braunkohlkraftwerks Niederaußem der RWE AG durchgeführt. Für eine Versuchsreihe wurde der Prüfstand im Block 7 des mit Steinkohle befeuerten Rheinhafendampfkraftwerks der Energie Baden-Württemberg AG (EnBW) betrieben. In beiden Kraftwerken wurden die Membranen hinter der Rauchgasreinigung, bestehend aus Entstickung, Entstaubung und Entschwefelung, in direkten Kontakt mit dem Rauchgas gebracht. An diesem Punkt besitzt das Rauchgas eine Temperatur von etwa 60-70°C und einen CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 130-150 mbar. Der Absolutdruck liegt nur wenige Millibar über Atmosphärendruck. Die an den Prüfstandspositionen herrschenden Bedingungen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Die Werte wurden aus von den Kraftwerksbetreibern zur Verfügung gestellten Daten ermittelt. Die hohen Werte für die relative Feuchte des Rauchgasstroms erklären sich aus den zur Entschwefelung bzw. in Niederaußem auch aus dem zur Entstaubung (Nasselektrofilter) eingesetzten Verfahren, welche zur Sättigung des Rauchgases mit Wasserdampf führen. In Karlsruhe wird das Rauchgas nach der Entschwefelung aufgeheizt, um eine Kondensation in den Rohrleitungen zu verhindern. Dies führt zu der gegenüber Niederaußem niedrigeren relativen Feuchte von etwa 60 % an der Position unseres Prüfstandes.

Im Kraftwerk Niederaußem wurde der Prüfstand nicht am eigentlichen Rauchgaskanal, sondern an einem Bypass, hinter der als Versuchsanlage konzipierten Rauchgasentschwefe-

lungsanlage REAplus des Innovationszentrums Kohle aufgebaut. Die Anlage zielt auf höhere Abscheidegrade von  $\text{SO}_2$  und Staub ab, als diese mit konventionellen Wäschern erreicht werden. Realisiert wird dies im Wesentlichen durch einen verbesserten Kontakt der Kalksteinsuspension im Wäscher mit dem Rauchgas sowie einem nachgeschalteten Nasselektrofilter. Nach Angabe von RWE können so  $\text{SO}_2$ -Gehalte von  $< 10 \text{ mg/m}^3$  und Staubgehalte von  $< 1 \text{ mg/m}^3$  erreicht werden. Durch von RWE und anderen Firmen an der Rauchgasentschwefelungsanlage durchgeführte Versuche kommt es auch während der hier durchgeführten Auslagerungsversuche zu starken Schwankungen der Werte für  $\text{SO}_2$  und Staub.

Zur besseren Einordnung sei erwähnt, dass die aktuell gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte für Kraftwerke mit mehr als 300 MW Leistung bei  $\text{SO}_2$ -Emissionen von 150-200  $\text{mg/m}^3$  im Tagesmittel liegen<sup>[129]</sup>. Bei Altanlagen greifen zum Teil Sonderregeln, die höhere Emissionen erlauben.

**Tabelle 3-1: Rauchgaszusammensetzung und -parameter an den Prüfstandspositionen.**

Hauptkomponenten [Vol.-%]				
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar
RDK Block 7 EnBW (Mittelwerte aus 16 h)	7,8	13,1	78,1	0,9
Block K RWE (Mittelwerte aus 359 h)	6,2	14,7	78,1	0,9

NebenkompONENTEN und Parameter								
	SO <sub>2</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]			NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ]			T [°C]	rel. Feuchte
	min	Ø	max	min	Ø	max		
RDK Block 7 EnBW (Mittelwerte aus 16 h)	123	213± 127	1122	137	193± 14	272	63	60%
Block K RWE (Mittelwerte aus 359 h)	4	478± 325	2266	141	208± 18	323	68	100%

### 3.3.2 Versuchs- und Probenübersicht

Es wurden Proben im Rahmen von fünf Versuchsreihen ausgelagert. Die Proben einer Reihe wurden jeweils zusammen ausgelagert, waren also denselben Bedingungen ausgesetzt. Die Auslagerung der Reihen A, B, C und D wurde im Kraftwerk Niederaußem durchgeführt.

Lediglich die Proben der Reihe E wurden in Karlsruhe ausgelagert. Die Proben der Reihen A und B waren für 640 bzw. 970 Stunden dem Rauchgas ausgesetzt (Langzeitauslagerungen). Die Proben der Reihen C, D und E waren lediglich etwa 100 Stunden exponiert (Kurzzeitauslagerungen). Durch Anlegen eines Unterdrucks von  $< 50$  mbar auf der Permeatseite der Membranen wurde bei der mit Silicaschicht versehenen Probe der Reihe A ein Gasfluss durch die Probe während der Auslagerung realisiert. Bei den Proben, die lediglich mit einer Zwischenschicht versehen waren, wurde vom Anlegen eines Unterdrucks auf der Permeatseite abgesehen, da aufgrund der hohen Flüsse durch diese Proben sonst nicht tolerierbare Mengen an Rauchgas am Gasausslass des Prüfstands in die Prüfstandsumgebung freigesetzt worden wären. Bei den Reihen C, D und E wurde bei allen Proben, unabhängig von deren Aufbau, auf das Anlegen eines Unterdrucks verzichtet, um die Vergleichbarkeit der Proben untereinander in der Nachuntersuchung zu gewährleisten.

Als Träger für die eigentlichen Membranschichten wurden bei allen untersuchten Proben  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate eingesetzt. Ausgelagert wurden sowohl Proben die lediglich mit einer Zwischenschicht versehen waren, als auch Proben mit zusätzlicher Funktionsschicht. Insgesamt wurden fünf verschiedene Typen von Membranen ausgelagert:

- mesoporöse 8YSZ-Zwischenschicht
- mesoporöse  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht
- mesoporöse  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht +  $\text{CO}_2$ -gasdichte Silicaschicht
- mesoporöse  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht + poröse Silicaschicht
- mesoporöse  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht + poröse Silicaschicht (aminmodifiziert)

Bei den hier als „ $\text{CO}_2$ -gasdicht“ bezeichneten Silicaschichten handelt es sich um Membranen, welche aufgrund vergleichsweise hoher  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Selektivitäten für einen Einsatz im Bereich der Brenngasdekarbonisierung (Pre-Combustion Capture) oder in Membranreaktoren für die Dampfreformierung von Methan gehandelt werden. Bei den hier als „porös“ bezeichneten Silicaschichten handelt es sich um die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Schichten. Durch den Einsatz von CTAB als Templat wurden Poren im Bereich zwischen  $< 1$  nm bis 3 nm erzeugt. Dieser Porenraum steht für eine Modifizierung mit Aminosilanen zur Verfügung.

Die Schichtdicke der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten beträgt etwa drei bis fünf, die der 8YSZ-Zwischenschichten zwei bis drei Mikrometer. Die Silicaschichten bewegen sich, je nach Ausführung, zwischen 50 und 200 Nanometer Dicke.

Neben der standardmäßig eingesetzten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht wurden auch Zwischenschichten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid<sup>[130]</sup> getestet, welche von Herrn Dr. Van Gestel zur Verfügung gestellt wurden. Diese Schichten weisen eine höhere chemische und hydrothermale Stabilität auf als die bisher eingesetzten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschichten und stellen somit eine interessante Alternative zu diesen dar.

In Tabelle 3-2 (Langzeitauslagerungen) und Tabelle 3-3 (Kurzzeitauslagerungen) sind Aufbau und Bezeichnung aller ausgelagerten Proben kompakt zusammengefasst.

**Tabelle 3-2: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Proben (Langzeitauslagerungen)**

<b>P r o b e n a u f b a u</b>		<b>P r o b e n b e z e i c h n u n g</b>	
<b>Zwischenschicht</b>	<b>Funktionsschicht</b>	<b>Reihe A</b>	<b>Reihe B</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	K1_564	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (dicht)	-	K1_453
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (porös)	-	K1_413
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (porös, mod.)	K1_562	

**Tabelle 3-3: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten mesoporösen Proben (Kurzzeitauslagerungen)**

<b>P r o b e n a u f b a u</b>		<b>P r o b e n b e z e i c h n u n g</b>		
<b>Zwischenschicht</b>	<b>Funktionsschicht</b>	<b>Reihe C</b>	<b>Reihe D</b>	<b>Reihe E*</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	K1_721	K1_722	K1_587
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (dicht)	K1_725	K1_724	K1_729
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (porös, mod.)	K1_764	K1_750	K1_412
8YSZ	-	K1_761	K1_762	K1_763

**\*Auslagerung der Reihe E in Karlsruhe, übrige Reihen in Niederaußem**

Die Membranen wurden vor und nach der Auslagerung hinsichtlich ihrer Gastransportigenschaften, Phasenbestand und Mikrostruktur charakterisiert, um durch die Auslagerung hervorgerufene Veränderungen der Proben zu dokumentieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Ergebnis und Diskussionsteil dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung poröser Silicamembranen

Mit Hilfe des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als strukturdirektierendem Agens synthetisierte Silica-Materialien sind aufgrund ihrer Porencharakteristik und der Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung als vielversprechende Materialien für die Entwicklung von Gastrennmembranen anzusehen.

Im Fokus der hier durchgeführten Untersuchungen steht der Einfluss der CTAB-Konzentration und des Verdünnungsgrads des zur Herstellung eingesetzten Sols auf die Porencharakteristik von auf porösen Trägern abgeschiedenen dünnen Schichten mit Schichtdicken unter 100 Nanometern. Die Charakterisierung dünner Schichten ist, verglichen mit der Charakterisierung von Volumenproben, häufig mit einem deutlich höheren experimentellen Aufwand verbunden. Zudem lassen sich nicht alle Charakterisierungsmethoden, beispielsweise die Stickstoffsorption, auf dünne geträgerte Schichten anwenden. Als Ausweg bietet sich hier an, die entsprechenden Untersuchungen an Xerogelen durchzuführen.

Untersucht wurden molare CTAB/Si-Verhältnisse zwischen 0,10 und 0,21 und volumetrische Verdünnungen des Stammsols mit Ethanol im Bereich zwischen 1:1 und 1:15. Die Variation des CTAB/Si-Verhältnisses innerhalb des gewählten Bereichs führt nach Besson et al. bei der Applikation auf Siliziumwafer zur Ausbildung unterschiedlicher micellarer Phasen (siehe Abbildung 2-7). Die im Folgenden häufig verwendete Probenbezeichnung der Form 0,XXCTAB:Si\_1:X gibt Aufschluss über die Zusammensetzung des jeweils zur Synthese eingesetzten Sols. 0,XXCTAB:Si gibt das Verhältnis von CTAB zu Silizium wieder, 1:X den Grad der Verdünnung.

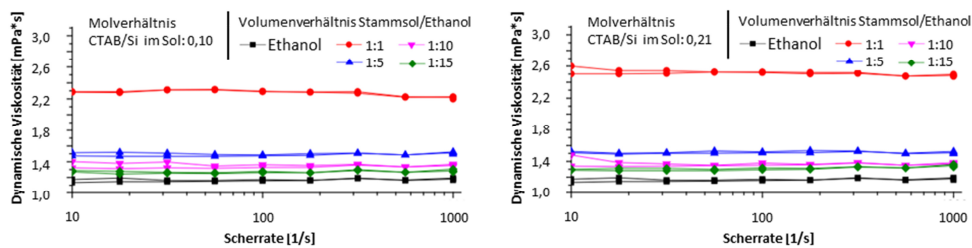
#### 4.1.1 Sol-Charakterisierung

Die Herstellung der Sole erfolgte nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Vorgehensweise.

##### 4.1.1.1 Viskosimetrie

Die Viskosität der zur Beschichtung eingesetzten Sole hat entscheidenden Einfluss auf die resultierende Schichtdicke bei der Tauchbeschichtung. Aus diesem Grund wurde die

dynamische Viskosität des Sols in Abhängigkeit von der Verdünnung sowie des molaren Verhältnisses von CTAB zu Silizium untersucht. Die ermittelten Werte (siehe Abbildung 4-1) sind scherratenunabhängig, bei den Solen handelt es sich folglich um newtonsche Fluide. Je höher die Verdünnung des Stammsols, desto mehr nähern sich die gemessenen Viskositäten der Viskosität des Lösemittels Ethanol an. Eine Erhöhung des Verhältnisses von CTAB zu Silizium von 0,10 auf 0,21 wirkt sich dagegen nur gering auf die ermittelten dynamischen Viskositäten aus.



**Abbildung 4-1:** Dynamische Viskositäten der mit Ethanol verdünnten Sole. links: Das molare Verhältnis von CTAB zu Silizium im Sol lag bei 0,10. rechts: Das molare Verhältnis von CTAB zu Silizium im Sol lag bei 0,21.

#### 4.1.2 Xerogel-Charakterisierung

Zur Herstellung der Xerogele wurden die Sole in Petrischalen gegossen. Nach der Gelierung und einer mehrtägigen Trocknungsdauer bei Raumtemperatur wurde das entstandene Xerogel bei unterschiedlichen Temperaturen calciniert und für die weiteren Untersuchungen grob gemörsert.

##### 4.1.2.1 Analyse des Rest-Kohlenstoffs

Thermoanalytische Untersuchungen von reinem CTAB zeigen einen Gewichtsverlust von 95 % im Bereich zwischen 210-330°C<sup>[131]</sup> beziehungsweise einen Gewichtsverlust von 99 % im Bereich zwischen 210-320°C<sup>[132]</sup>. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Wärmebehandlung bei 400°C für ein vollständiges Ausbrennen des Templats ausreichend sein sollte. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte TG/DTA und XPS-Analysen zeigen, dass dies für dünne Schichten tatsächlich auch der Fall ist. Für Xerogele, die aufgrund der Probendimension deutlich längere Diffusionswege für den Abtransport des Kohlenstoffs aufweisen, musste jedoch eine höhere Temperatur gewählt werden. Um sicherzugehen, dass vor einer weitergehenden Charakterisierung der Porenstruktur der Xerogele keine



Rückstände des organischen Templats CTAB mehr in den Probe enthalten war, wurden am ZEA-3 Restkohlenstoffanalysen in Auftrag gegeben. Vor der Wärmebehandlung wiesen die Xerogele einen Kohlenstoffgehalt von etwa 30 Gewichtsprozenten auf. Tabelle 4-1 zeigt die Kohlenstoffgehalte von Xerogelen in Abhängigkeit von der gewählten Calciniertemperatur. Die Heiz- und Abkühlrate betrug jeweils ein Kelvin pro Minute, die Haltezeit zwei Stunden. Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass eine Wärmebehandlung bei 600°C für ein vollständiges Ausbrennen des Templats erforderlich ist. Grundsätzlich sollte die für die Wärmebehandlung gewählte Temperatur möglichst niedrig angesetzt werden, da eine durch Sintervorgänge hervorgerufene Schwindung des Materials zum Kollabieren des Porennetzwerks führen kann.

**Tabelle 4-1: Kohlenstoffgehalte bei unterschiedlichen Temperaturen calcinierter Xerogele. Die Haltezeit betrug einheitlich zwei Stunden.**

T [°C]	Molverhältnis CTAB/Si	Kohlenstoff [Gew.-%]
400	0,10	6,87
500	0,10	0,23
600	0,10	0,01
600	0,21	0,01

Bei der Interpretation der im Folgenden erzielten Ergebnisse sollte berücksichtigt werden, dass die Xerogele durch die gewählte höhere Temperatur und der damit einhergehenden stärkeren Schwindung tendenziell kleinere Poren als die dünnen Schichten aufweisen dürften. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden ausnahmslos mit Xerogelen erzielt, die bei 600°C calciniert wurden.

#### 4.1.2.2 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

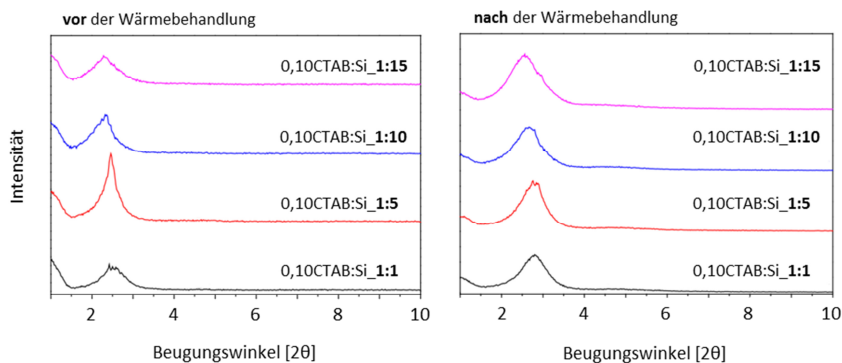
Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad und die Symmetrie der Porenstruktur der Xerogele ziehen zu können. Zur Herstellung der Xerogele wurden im volumetrischen Verhältnis von 1:1 bis 1:15 mit Ethanol verdünnte Sole eingesetzt. Das molare Verhältnis von CTAB zu Silizium im Sol lag zwischen 0,10 und 0,21. Die grob gemörserten Xerogele wurden für die Untersuchungen zur Verbesserung der Haftung mit Vaseline auf Silizium-Einkristall-Probenhaltern fixiert.

Silica selbst liefert aufgrund seiner amorphen Struktur keinen Beitrag zur Beugung. Zur Beugung trägt lediglich die Porenstruktur bei. Je höher der Ordnungsgrad der Porenstruk-

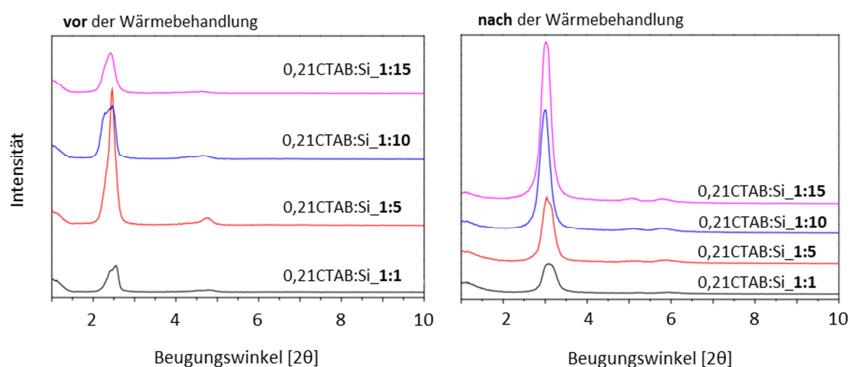
tur, desto schärfer aufgelöst und intensiver sind die zu beobachtenden Röntgenreflexe. Aus der Reflexlage kann auf die Symmetrie des Porennetzwerks geschlossen werden.

### **Einfluss der Verdünnung und der Wärmebehandlung**

Es sollte überprüft werden, welchen Einfluss die Verdünnung des Stammsols auf die Fernordnung des Porensystems hat, und inwieweit eine Kontraktion des Porennetzwerks durch die Wärmebehandlung stattfindet. Zu diesem Zweck wurden Xerogele aus Solen mit CTAB/Si-Verhältnissen von 0,10 und 0,21 und Verdünnungsstufen von jeweils 1:1 bis 1:15 hergestellt. Von den so hergestellten Solen wurde jeweils vor und nach der Wärmebehandlung Röntgenbeugungsdiagramme erstellt. Diese sind in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 zusammengestellt.



**Abbildung 4-2:** Röntgenbeugungsdiagramme von Xerogelen, synthetisiert aus Solen mit CTAB/Si-Verhältnis von 0,10 und Verdünnungsstufen von 1:1 bis 1:15 vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung.

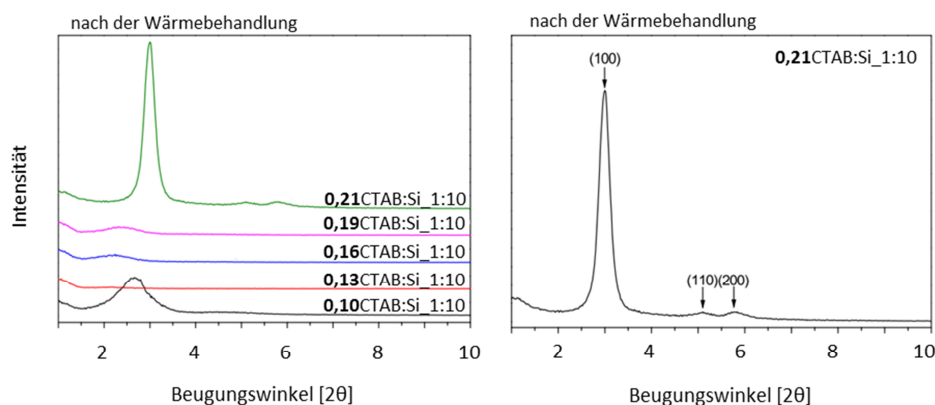


**Abbildung 4-3:** Röntgenbeugungsdiagramme von Xerogelen, synthetisiert aus Solen mit CTAB/Si-Verhältnis von 0,21 und Verdünnungsstufen von 1:1 bis 1:15 vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung.

Die Verdünnung des Sols scheint nur einen geringen Einfluss auf die sich ausbildende Struktur zu haben. Zwischen den Proben sind kleinere Unterschiede, jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Wärmebehandlung führt, wie erwartet, zu einer Kontraktion des Porennetzwerks, was sich in der Verschiebung der Röntgenreflexe zu höheren Beugungswinkeln hin zeigt. Grundsätzlich bleibt das Porennetzwerk jedoch auch nach der Wärmebehandlung erhalten.

#### Einfluss des CTAB/Si-Verhältnisses

Abbildung 4-4 (links) zeigt die Entwicklung der Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit des CTAB/Si-Verhältnisses der bei 600°C wärmebehandelten Xerogele. Die Variation des CTAB/Si-Verhältnisses innerhalb des gewählten Bereichs führt nach Besson et al.<sup>[59]</sup> bei der Applikation auf Siliziumwafern zur Ausbildung unterschiedlicher micellarer Phasen (Abbildung 2-7). Das Verdünnungsverhältnis der Sole mit Ethanol betrug konstant 1:10. Diese Verdünnungsstufe wurde gewählt, da die entsprechenden Sole - wie später noch diskutiert wird - bei der Applikation auf poröse Träger zu defektfreien Schichten mit Schichtdicke < 100 nm führten.



**Abbildung 4-4:** Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit des CTAB/Si-Verhältnisses der bei 600°C wärmebehandelten Xerogele.

Ein Einfluss des CTAB/Si-Verhältnisses auf die Mesostuktur des Porennetzwerks ist auch im Fall der hier hergestellten Xerogele deutlich zu erkennen. Das aus Sol mit dem höchsten untersuchten Verhältnis von CTAB zu Silizium (0,21) hervorgegangene Xerogel weist die intensivsten und schärfsten Beugungsreflexe auf. Laut Besson et al.<sup>[59]</sup> führt diese Zusammensetzung zur Ausbildung einer zweidimensional hexagonalen Porenstruktur mit

Raumgruppe p6m. Diese mesostrukturierte Phase wird in der Literatur häufig auch als MCM-41<sup>[54]</sup> bezeichnet. Tatsächlich ist das beobachtete Beugungsdiagramm charakteristisch für diese Phase, so dass die Röntgenreflexe Netzebenen  $d_{hkl}$  zugeordnet werden können (siehe Abbildung 4-4, rechts). Aus der Reflexlage lassen sich unter Anwendung der Braggschen Gleichung die zugehörigen Netzebenenabstände berechnen. Die Gitterkonstante  $a_0$  wiederum lässt sich aus den Netzebenenabständen berechnen. Die Formeln hierfür und die aus den einzelnen Reflexlagen berechnete Gitterkonstante  $a_0$  sind, ebenso wie Beugungswinkel und Netzebenenabstände, in Tabelle 4-2 angegeben. Die berechneten Werte für die Gitterkonstanten  $a_0$  stimmen, in Anbetracht der teils eher diffusen Reflexe, gut überein und liegen zwischen 33 und 35 Å.

**Tabelle 4-2: Reflexlage und daraus berechnete Netzebenenabstände und Gitterkonstante für die Probe 0,21CTAB:Si\_1:10.**

Beugungswinkel [ $^{\circ}2\theta$ ]			Netzebenenabstand d [Å]			$a_0$ [Å]		
(100)	(110)	(200)	$d_{(100)}$	$d_{(110)}$	$d_{(200)}$	$2d_{100}/\sqrt{3}$	$2d_{110}$	$4d_{100}/\sqrt{3}$
3,04	5,10	5,78	29	17	15	33	34	35

Die Elementarzellen mesostrukturierter Materialien setzen sich aus Poren- und Porenwandanteilen zusammen (siehe Abbildung 4-5). Die strenge geometrische Ordnung erlaubt Aussagen zum Porendurchmesser  $D_{XRD}$  aus geometrischen Überlegungen heraus. Der offensichtliche Ansatz besteht im Fall der hier beobachteten zweidimensionalen hexagonalen Struktur in der Berechnung des Porendurchmessers aus der Differenz der Gitterkonstante  $a_0$  und der Wandstärke  $w$ <sup>[133]</sup>. Monnier et al.<sup>[134]</sup> geben für die Wandstärke 8-9 Å an. Unter dieser Annahme würden sich Porengrößen für das hier synthetisierte Material zwischen 15 und 19 Å ergeben. Ebenfalls basierend auf geometrischen Überlegungen haben Kruk & Jaroniec<sup>[135]</sup> eine Formel hergeleitet, die es erlaubt, bei einer hexagonalen Anordnung zylindrischer Poren die Porengröße aus einer Kombination von mittels Röntgenbeugung und Stickstoffsorption ermittelten Daten zu berechnen:

$$D_{XRD} = c \cdot d_{100} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot V_{mes}}{1 + \rho \cdot V_{mes}}} \quad (4-1)$$

Mit dem Porendurchmesser  $D_{XRD}$ , einer Konstanten  $c$  ( $c = 1,213$  für runde Porenquerschnitte), der Dichte  $\rho$  der Porenwände und dem Volumen  $V_{mes}$  der Mesoporen. Für das hier vorliegende Material ergibt sich so ein Porendurchmesser von 22 Å.

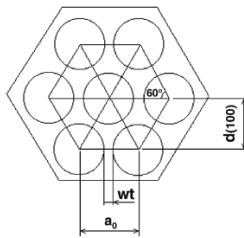


Abbildung 4-5:

Schematische Darstellung der Porenanordnung in MCM-41-Materialien mit dem Netzebenenabstand  $d_{100}$ , der Gitterkonstante  $a_0$  und der Wandstärke  $wt$  (aus [136]).

Die aus Solen mit CTAB/Silizium-Verhältnissen von 0,19, 0,16 und 0,13 synthetisierten Xerogele weisen nur sehr diffuse (0,19 und 0,16) bzw. keine (0,13) erkennbaren Beugungsreflexe auf. Hieraus kann auf eine geringe bzw. nicht vorhandene Fernordnung des Porensystems geschlossen werden. Weitergehende Aussagen zur Porenstruktur sind nicht möglich. Die von Besson et al. beobachtete Ausbildung eines mesostrukturierten Porennetzwerks im Falle einer Schichtabscheidung auf Siliziumwafer konnte für die Xerogele hier nicht bestätigt werden.

Das aus Sol mit dem niedrigsten untersuchten Verhältnis von CTAB zu Silizium (0,10) synthetisierten Xerogel lässt im Beugungsdiagramm dagegen wieder einen einzelnen Röntgenreflex erkennen. Der Ordnungsgrad des Porensystems ist hier folglich wieder höher. Nach Besson et al. führt diese Zusammensetzung zur Ausbildung eines dreidimensionalen hexagonalen Porennetzwerks. Das Fehlen weiterer Röntgenreflexe verhindert jedoch weitergehende Rückschlüsse auf die Porenstruktur.

#### 4.1.2.3 Heliumpyknometrie und Stickstoffsorption

Um Rückschlüsse auf die Porencharakteristik der Xerogele ziehen zu können, wurden diese mittels Heliumpyknometrie und Stickstoffsorption untersucht. Zur Herstellung der Xerogele wurden im volumetrischen Verhältnis von 1:10 mit Ethanol verdünnte Sole eingesetzt. Das molare Verhältnis von CTAB zu Silizium in den Solen wurde wiederum zwischen 0,10 und 0,21 variiert.

Die mittels Heliumpyknometrie bestimmte Dichte der Xerogele entspricht mit 2,2-2,3 g/cm<sup>3</sup> dem für amorphes Silica zu erwartenden Wert. Der Verlauf der aufgenommenen Stickstoffsorptionsisothermen (hier nicht gezeigt) entspricht für kleine  $p/p_0$ -Werte dem einer Typ 1 Isotherme nach IUPAC-Klassifikation. Dieser Isothermentyp ist typisch für mikroporöse Materialien. Bei größeren  $p/p_0$ -Werten gleicht der Verlauf dem einer Typ IV-Isotherme wie sie für mesoporöse Materialien typisch ist, jedoch meist ohne erkennbare Hystereseschleife. Das Fehlen einer Hysterese bei mesostrukturiertem Silica wurde in der

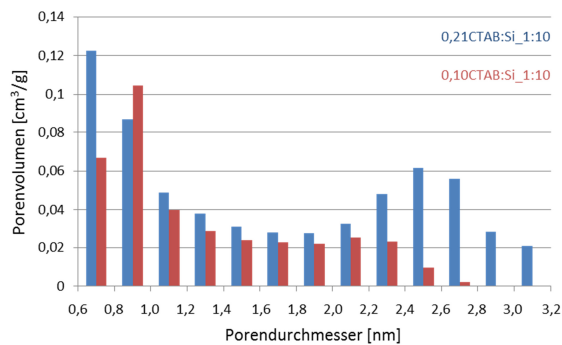
Literatur bereits häufiger beschrieben<sup>[137]</sup>. Eine Softwareauswertung der Isothermen nach der BJH-Methode führte zu keiner Lösung. Alternativ wurde eine Auswertung nach Horváth & Kawazoe (H&K)<sup>[119]</sup> durchgeführt. In Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse (jeweils Mittelwert aus zwei Messungen) zusammengefasst. Mit steigendem Verhältnis von CTAB zu Silizium nimmt die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  tendenziell zu. Beim Porenvolumen  $V_p$  und damit auch bei der Porosität  $\epsilon$  ist eine deutliche Zunahme zu erkennen. Wie in Kapitel 2.3 diskutiert, kann beim Einsatz von CTAB als Templat eine Porengröße von etwa zwei Nanometern erwartet werden. Die hier ermittelten mittleren Porendurchmesser  $D_m$  liegen unter den Erwartungen. Hierfür gibt es mehrere Erklärungsansätze. Jaroniec et al.<sup>[138]</sup> konnten zeigen, dass die Bestimmung der Porengröße nach H&K bei mesostrukturiertem Silica etwa 20-40 % zu niedrige Werte liefern kann.

**Tabelle 4-3: Ergebnisübersicht mit dem nach der Gurvich-Regel bestimmten Porenvolumen  $V_p$ , der nach dem BET-Verfahren bestimmten spezifischen Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , der nach Horváth & Kawazoe bestimmten mittleren Porendurchmesser  $D_m$ , sowie der Dichte  $\rho$  und der Porosität  $\epsilon$ .**

CTAB/Si	$V_p$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_m$ [nm]	$\rho$ [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	$\epsilon$ [%]
0,10	0,32	785	1,0	2,3	43
0,13	0,56	729	1,4	2,3	56
0,16	0,47	1232	1,2	2,2	50
0,19	0,54	1309	1,3	2,2	55
0,21	0,69	1198	1,5	2,3	61

Zudem weisen die Proben eine bimodale Porengrößenverteilung mit einem Maximum im mikroporösen und einem Maximum im niedrigen mesoporösen Bereich auf. Die mesoporösen Maxima liegen im Bereich zwischen 1,8 und 2,6 nm. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von CTAB zu Silizium im Sol und der resultierenden Porengröße ist nicht zu erkennen. Etwas aus der Reihe fällt Probe **0,13CTAB:Si\_1:10**. Porenvolumen und Lage des mesoporösen Maximums (2,8 - 3,0 nm) weichen hier deutlich nach oben vom Trend ab. Dies könnte auf eine spezielle Anordnung der Micellen (siehe Abbildung 2-7) zurückzuführen sein, lässt sich jedoch aufgrund der nicht vorhandenen Fernordnung der Struktur mittels Röntgenbeugung nicht belegen.

Exemplarisch sind Porengrößenverteilungen für die Proben 0,10CTAB:Si\_1:10 und 0,10CTAB:Si\_1:21 in Abbildung 4-6 gezeigt.

**Abbildung 4-6:**

Nach H&K ermittelte Porengrößenverteilungen für die Proben 0,10CTAB:Si\_1:10 und 0,21CTAB:Si\_1:10.

#### 4.1.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Proben 0,10CTAB:Si\_1:10 und 0,21CTAB:Si\_1:10, die den XRD-Ergebnissen zufolge eine Fernordnung aufweisen, wurden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht.

Abbildung 4-7 zeigt Aufnahmen der Probe 0,10CTAB:Si\_1:10. Deutlich sind gut strukturierte Bereiche ebenso wie Bereiche ohne erkennbare Fernordnung zu erkennen.

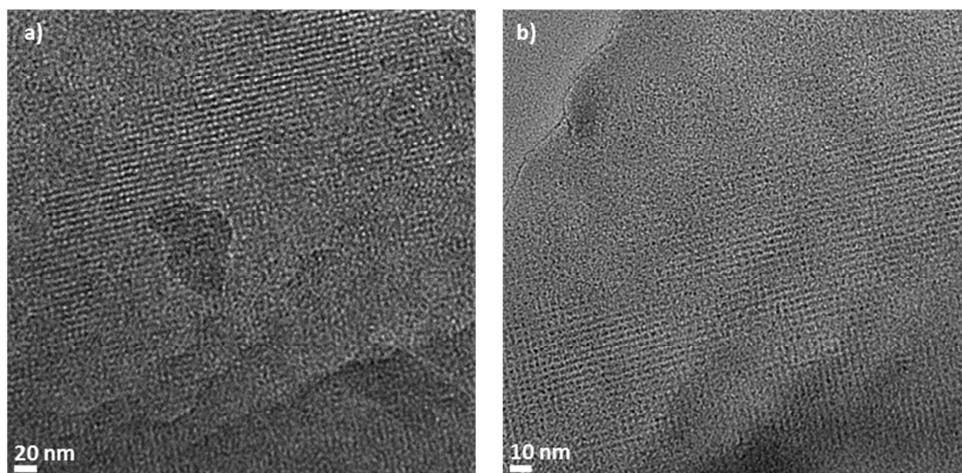
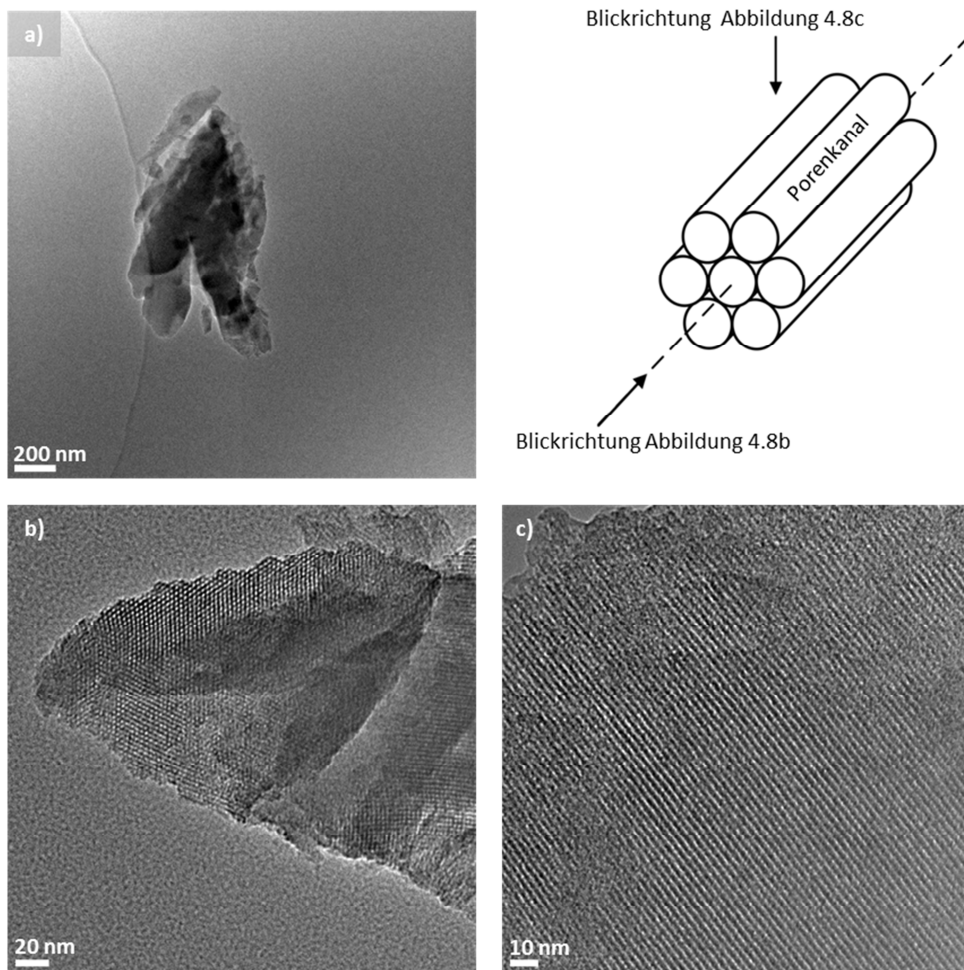
**Abbildung 4-7: TEM-Aufnahmen an Xerogel-Flakes der Probe 0,10CTAB:Si\_1:10**

Abbildung 4-8 zeigt Aufnahmen der Probe 0,21CTAB:Si\_1:10. In Übereinstimmung mit der Literatur kann die beobachtete Mesostruktur als zweidimensional hexagonal beschrieben werden. In Abbildung 4-8b sind die Porenkanäle im Querschnitt zu erkennen, Abbildung 4-8c zeigt die Porenkanäle in Längsrichtung. Im Querschnitt ist deutlich die honigwabenhä-

tige Porenstruktur zu erkennen. Der Abstand zwischen den Porencentren, welcher der Gitterkonstante  $a_0$  entspricht, wurde anhand der Bilder auf 3,2 nm abgeschätzt und liegt danach nur wenig unter den mittels Röntgenbeugung bestimmten Werten von 3,3 bis 3,5 nm. Unter Annahme einer Wandstärke von 8-9 Å<sup>[134]</sup> ergibt sich eine Porengröße von 2,3 - 2,4 Nanometern.



**Abbildung 4-8:** TEM-Aufnahmen an Xerogel-Flakes der Probe 0,21CTAB:Si<sub>1</sub>:10 a) Übersichtsaufnahme des untersuchten Partikels. b) Blickrichtung parallel zu den Porenkanälen. c) Blickrichtung senkrecht zu den Porenkanälen.

Der durch die TEM-Bilder vermittelte Eindruck der Mikrostruktur der Proben bestätigt die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie.

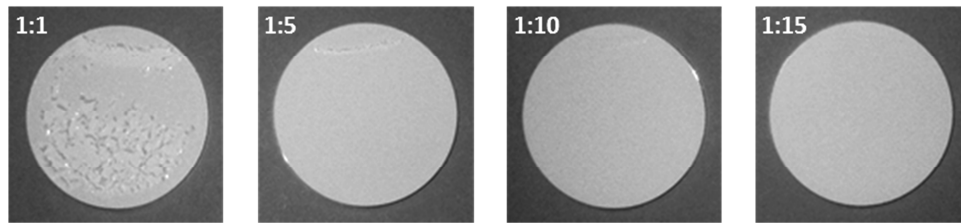


Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde für die weiteren Versuche, insbesondere zur Aminofunktionalisierung, ein CTAB/Si-Verhältnis von 0,10 ausgewählt, da dieses Verhältnis bei der Xerogel-Synthese zur Ausbildung einer geordneten Porenstruktur führte. Dies wird als vorteilhaft angesehen, da eine geordnete Struktur zu einer engen Porengrößenverteilung führt. Die Symmetrie der Struktur konnte aufgrund der diffusen Röntgenreflexe nicht bestimmt werden. Jedoch wird in der Literatur bei einem Verhältnis von 0,10 von der Ausbildung einer dreidimensionalen Porenstruktur ausgegangen, welche sich sehr gut für die Herstellung von Membranschichten eignet. Die in der Literatur beschriebene und auch hier nachgewiesene Ausbildung einer zweidimensionalen Porenstruktur für ein Verhältnis von 0,21, bei der die Porenkanäle parallel zum Träger ausgerichtet sind, ist dagegen für die Herstellung von Membranen ungeeignet. Um die im Folgenden erzielten Ergebnisse besser bewerten zu können, wurden dennoch weiterhin einige Versuche mit höheren CTAB/Si-Verhältnissen als 0,10 durchgeführt.

#### 4.1.3 Schicht-Charakterisierung

Die Schichten wurden nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Vorgehensweise abgeschieden. Als Träger dienten, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate mit  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Untersucht wurden der Einfluss der Verdünnung und der CTAB-Konzentration des Sols auf Schichteigenschaften wie Schichtdicke, Porengröße und Gasdiffusionsverhalten.

Die Zugabe von CTAB führt zu einer Veränderung der für die resultierende Schichtdicke wesentlichen Parameter wie Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte des Sols. Da die Beschichtungsparameter gegenüber der am IEK-1 etablierten Herstellungsrouten für mikroporöse Silica-Schichten nicht verändert werden sollten, musste die Verdünnung des zur Beschichtung verwendeten Sols angepasst werden, um die resultierende Schichtdicke einzustellen. Die Menge an CTAB im Sol wurde hierzu so gewählt, dass die Mischung ein Molverhältnis CTAB/Si von 0,1 aufwies. Bezogen auf die in Kapitel 3.1.2 dargestellte Zusammensetzung wurden volumetrische Verdünnungen des Sols mit Ethanol in den Verhältnissen 1:1, 1:5, 1:10 sowie 1:15 hergestellt. Abbildung 4-9 zeigt die hergestellten Proben nach der Wärmebehandlung. Deutlich ist in der Abbildung zu erkennen, dass sich die Silica-Schicht der Probe, die mit dem 1:1 verdünnten Sol beschichtet wurde, ablöst. Die kritische Schichtdicke wurde hier offensichtlich überschritten. Die mit den stärker verdünnten Solen hergestellten Silica-Schichten sind dem Augenschein nach sehr homogen und defektfrei.



**Abbildung 4-9:** Fotografische Aufnahmen der hergestellten Proben nach der Wärmebehandlung. Probenserie 0,10CTAB:Si\_1:X mit X = 5, 10, 15.

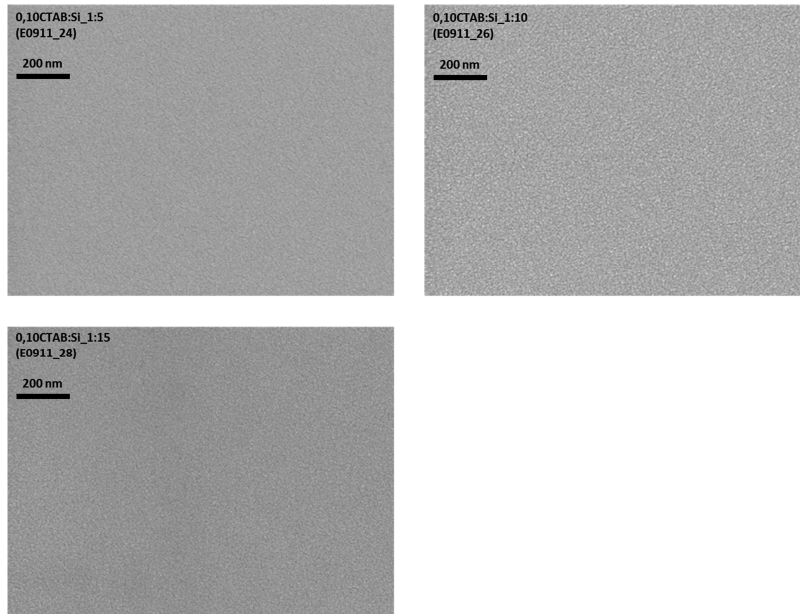
Um den Einfluss der Variation des Verhältnisses von CTAB zu Silizium im Sol auf die Schichteigenschaften untersuchen zu können, wurden zudem entsprechende Proben mit Solen, die CTAB/Si-Verhältnisse von 0,10 bis 0,21 aufwiesen, hergestellt. Bei diesen Proben wurde die Verdünnung konstant bei 1:10 gehalten.

Die abgeschiedenen Schichten wurden grundsätzlich bei 400°C calciniert. Die Temperatur wurde möglichst niedrig gewählt, um eine Kontraktion der Porenstruktur weitgehend zu vermeiden. Der mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesene Kohlenstoffgehalt in den Silica-Schichten lag nach dieser Wärmebehandlung bei unter 0,3 Atom-%, das Templat wurde folglich fast vollständig ausgebrannt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung vorgestellt.

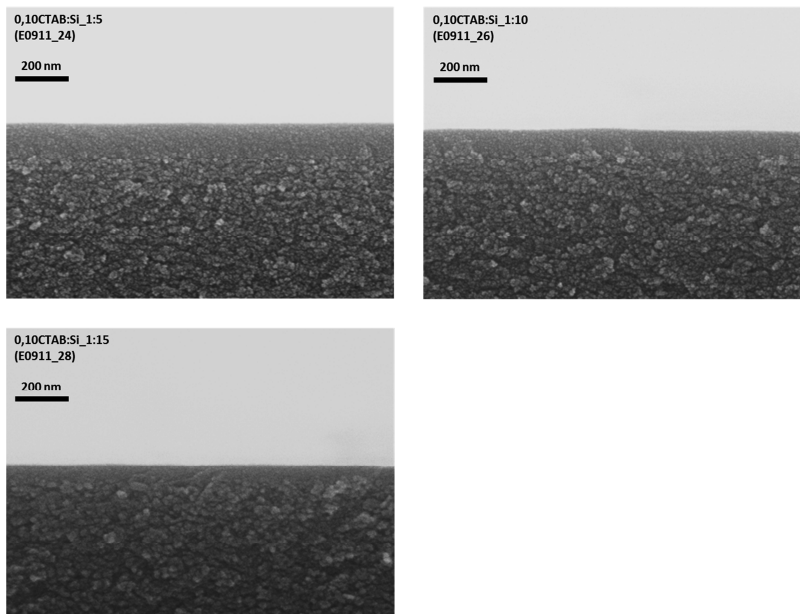
### **4.1.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Untersuchungen dienten zum einen zur Bestimmung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Solverdünnung sowie zur Beurteilung der Oberflächenqualität der abgeschiedenen Schichten. Es wurden Aufnahmen sowohl von der Oberfläche der Silica-Schichten als auch von Querbrüchen für die Verdünnungsstufen 1:5, 1:10 und 1:15 erstellt. Das CTAB/Si-Verhältnis wurde konstant bei 0,1 gehalten. Abbildung 4-10 zeigt Aufnahmen der Oberfläche der Silicaschicht. Die Aufnahmen vermitteln den Eindruck sehr homogener, defektfreier Schichten.

In Abbildung 4-11 sind Aufnahmen von Querbrüchen in derselben Vergrößerungsstufe, die auch für die Aufnahmen in Abbildung 4-10 verwendet wurde, zusammengestellt. Die Silicaschicht ist jeweils am obersten Rand der Keramik zu erkennen. Bei der übrigen im Bild zu erkennenden Keramik handelt es sich um die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht. Anhand dieser Aufnahmen wurden die Schichtdicken abgeschätzt. Sie betragen für die Verdünnungsstufen 1:5, 1:10 und 1:15 etwa 95, 60 und 45 nm.



**Abbildung 4-10:** REM-Aufnahmen der Schichtoberflächen. Mit im Bild angegeben ist die jeweilige Verdünnungsstufe. Probenserie 0,10CTAB:Si<sub>1</sub>:X mit X = 5, 10, 15.



**Abbildung 4-11:** REM-Aufnahmen der Querbrüche. Mit im Bild angegeben ist die jeweilige Verdünnungsstufe. Probenserie 0,10CTAB:Si<sub>1</sub>:X mit X = 5, 10, 15.

#### 4.1.3.2 Einzelgaspermeationsmessungen

Die Messungen sollten Aufschluss über den dominanten Gastransportmechanismus der Silica-Schichten liefern. Zur Herstellung der Silica-Schichten wurden im Verhältnis 1:5, 1:10 und 1:15 verdünnte Sole mit einem molaren Verhältnis von CTAB zu Silizium von 0,1 eingesetzt.

Durchgeführt wurden die Messungen im Dead-End-Betrieb bei einem feedseitigen Druck von 2 bar und bei einer Temperatur von 200°C. Gemessen wurde die Permeation von Helium, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff - in dieser Reihenfolge. Zudem wurden Vergleichsmessungen an Proben durchgeführt, auf die lediglich eine  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht, jedoch keine Silica-Schicht aufgebracht wurde. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4-12 als Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase zusammengestellt.

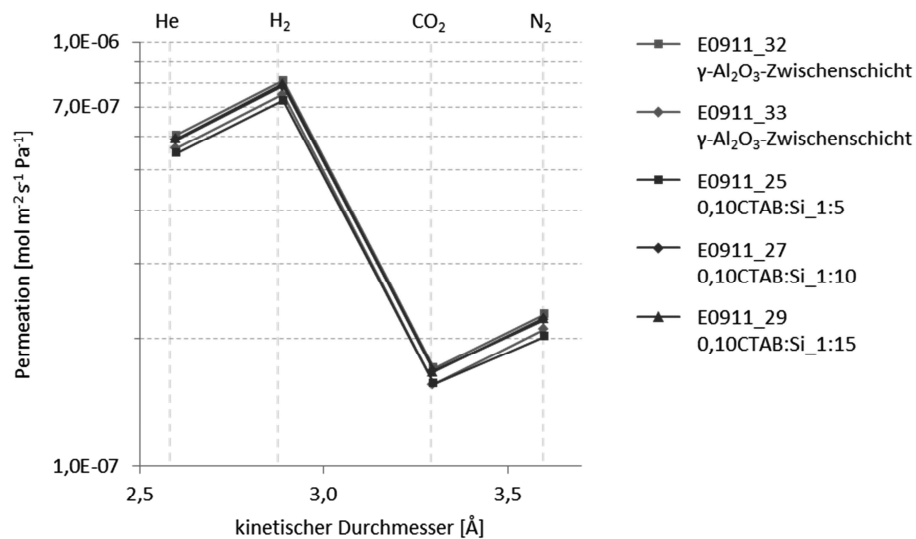


Abbildung 4-12: Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der Messgase.

Zwischen den lediglich mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht versehenen Proben und den Proben mit Silica-Schicht ist kein signifikanter Unterschied hinsichtlich des Gaspermeationsverhaltens festzustellen, weder quantitativ noch qualitativ. Dies spricht für eine hohe Porosität und eine gute Vernetzung der Poren der Silica-Schichten. Ein Einfluss des Verdünnungsgrads des Sols und der damit verbundenen Änderung der Schichtdicke ist nicht ersichtlich.

Die Membranen zeigen, im Gegensatz zu ohne CTAB hergestellten Silica-Membranen, keinen Molsiebeffekt. Stattdessen konnte Knudsen-Diffusion als vorherrschender Gastransportmechanismus identifiziert werden. Bei der Knudsen-Diffusion, die typisch für mesoporöse Materialien ist, ist die Diffusionsgeschwindigkeit abhängig von der Molmasse der jeweiligen Gasspezies. Bei reiner Knudsen-Diffusion (zylindrische Poren) ergibt sich die ideale Selektivität aus der Wurzel des Verhältnisses der Molmassen. In Tabelle 4-4 sind für verschiedene Gaspaarungen die theoretischen Knudsen-Selektivitäten den aus den Messergebnissen berechneten Selektivitäten gegenübergestellt. Beim Vergleich der Werte aus Tabelle 4-4 fällt eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen mit den aus den Messwerten berechneten Selektivitäten auf.

**Tabelle 4-4: Gegenüberstellung von theoretischen Knudsen-Selektivitäten und aus Messwerten berechneten Selektivitäten.**

		He/H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
Knudsen		0,71	4,67	0,80
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZS	(E0911_32)	0,75	4,74	0,75
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZS	(E0911_33)	0,75	4,82	0,74
0,10CTAB:Si_1:5	(E0911_25)	0,75	4,65	0,78
0,10CTAB:Si_1:10	(E0911_27)	0,75	4,68	0,76
0,10CTAB:Si_1:15	(E0911_29)	0,74	4,77	0,75

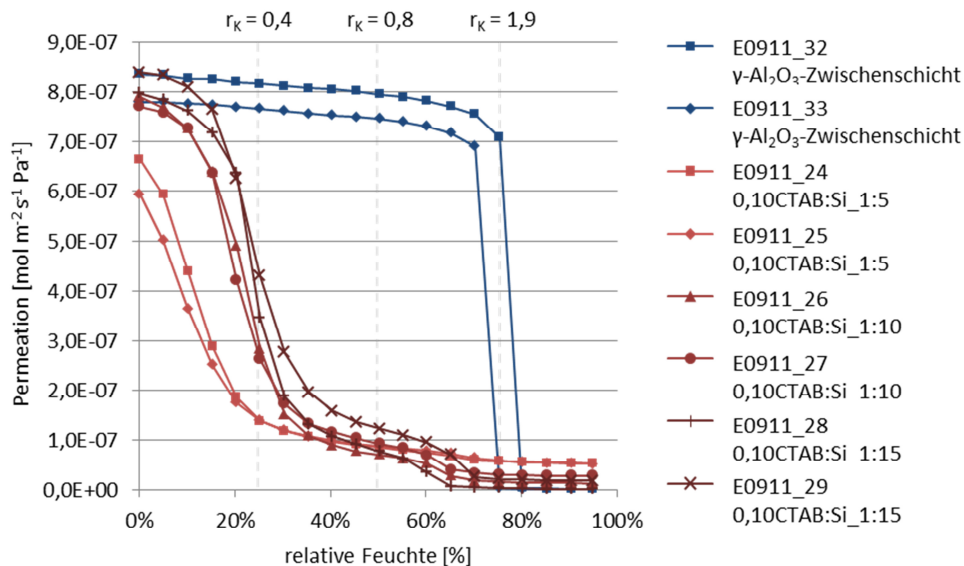
#### 4.1.3.3 Permporosimetrie

Anhand der Messungen wurde eine deutlichere Aussage zum Einfluss der CTAB-Konzentration und der Verdünnung des Sols auf die Porengrößenverteilung in den Silica-Schichten erwartet. Zur Herstellung der Silica-Schichten wurden im Verhältnis 1:5, 1:10 und 1:15 verdünnte Sole eingesetzt. Bei ausgewählten Proben wurde zudem das Verhältnis CTAB/Si zwischen 0,10 und 0,21 variiert.

#### Einfluss der Verdünnung

Um den Einfluss der Verdünnung zu untersuchen, wurden Silica-Schichten aus im Verhältnis 1:5, 1:10 und 1:15 verdünnten Solen mit einem molaren Verhältnis von CTAB zu Silizium von 0,1 hergestellt. Die Ergebnisse der Permporosimetriemessungen sind in Abbildung 4-13 zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurden zwei Substrate, die lediglich mit einer γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht versehen waren, mitgemessen.

Bei den lediglich mit Zwischenschicht versehenen Proben setzt die kapillare Kondensation von Wasser, wie erwartet, bei relativen Feuchten  $\geq 70\%$  ein. Daraus lässt sich auf Poren mit Kelvinradien von etwa zwei bis 2,5 Nanometer schließen. Bei den Proben mit Silica-Schicht setzt die kapillare Kondensation deutlich früher ein. Entsprechend weisen die Proben Poren mit kleineren Kelvindurchmessern auf. Generell wird die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung für Mikroporen ( $r \leq 1\text{ nm}$ ) kritisch diskutiert<sup>[115, 139]</sup>. In diesem Bereich wird die Methode daher lediglich für qualitative Vergleiche zwischen Proben herangezogen. Berücksichtigt werden muss zudem, dass bereits vor der eigentlichen Kapillarkondensation eine Adsorption von Wasser auf den Porenwänden stattfindet, was zu einer Verringerung des Porenquerschnitts beiträgt und so bei kleinen Poren zu einem relativ größeren Fehler führen kann.



**Abbildung 4-13: He-Permeanz in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Mit angegeben sind die Kelvinradien  $r_K$  für 25, 50 und 75 % relative Feuchte.**

Es kann jedoch die Aussage getroffen werden, dass keine Poren mit Kelvinradien  $> 1,5\text{ nm}$  in der Silica-Schicht vorlagen. Auffällig ist zudem, dass auch hier eine bimodale Porengrößenverteilung mit Maxima im mikroporösen und mesoporösen Bereich angezeigt wird, wie dies zuvor schon bei der Auswertung nach H&K der Fall war. Die Maxima verschieben sich mit zunehmender Verdünnung tendenziell zu größeren Poren. Es ist nur eine Veröffentli-

chung von Permporosimetrieergebnissen an vergleichbaren Membranen bekannt<sup>[63]</sup>. Auch hier wurde ein vergleichbarer Kurvenverlauf, der auf eine bimodale Porengrößenverteilung schließen lässt, beobachtet, wobei jedoch nicht auf mögliche Ursachen eingegangen wurde. Naheliegender ist die Annahme, dass das mesoporöse Maximum durch Poren, welche durch CTAB-Micellen erzeugt wurden, hervorgerufen wird und sich die Mikroporen in den Silica-Wänden zwischen diesen Poren befinden.

#### Einfluss des CTAB/Si-Verhältnisses

Zur Herstellung der Silica-Schichten wurden im Verhältnis 1:10 verdünnte Sole mit einem molaren Verhältnis von CTAB zu Silizium von 0,10, 0,16 und 0,21 eingesetzt. Die Ergebnisse der Permporosimetriemessungen sind in Abbildung 4-14 zusammengestellt. Ein Unterschied zwischen den Proben ist insbesondere bei relativen Feuchten < 35 % auszumachen; mit zunehmendem CTAB/Si-Verhältnis verschieben sich die Kurven tendenziell nach rechts, was als eine Zunahme der Porengröße in diesem Bereich interpretiert werden kann. Die Permeation wird durch die Variation des CTAB/Si-Verhältnisses nicht beeinflusst.

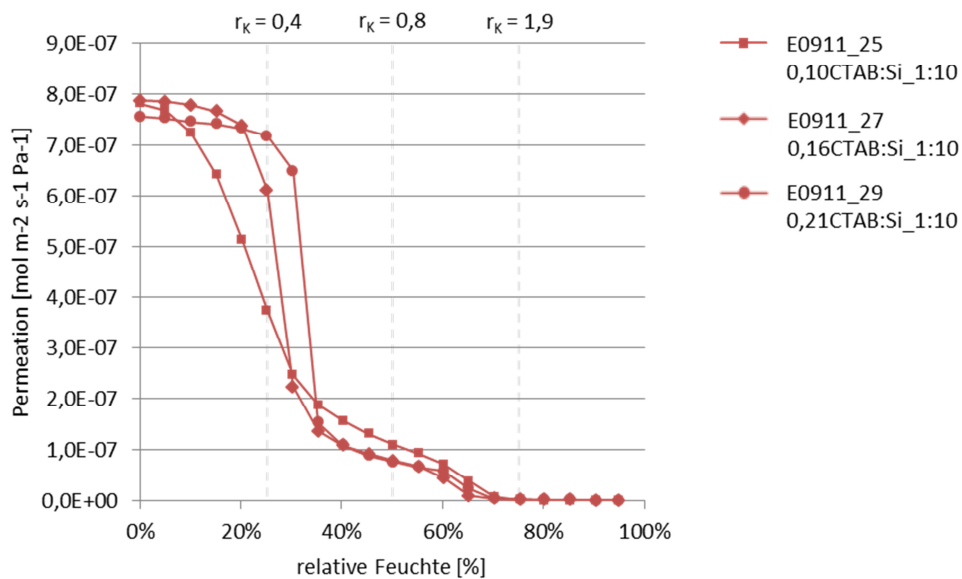
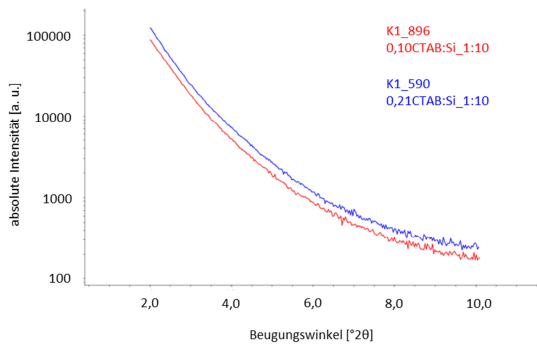


Abbildung 4-14: He-Permeanz in Abhängigkeit der relativen Feuchte. Mit angegeben sind die Kelvinradien  $r_k$  für 25, 50 und 75 % relative Feuchte.

#### 4.1.3.4 Röntgenbeugung (XRD)

Um zu überprüfen, inwieweit sich eine periodische Mesostruktur auch in den auf porösen Trägern abgeschiedenen dünnen Schichten ausgebildet hat, wurden extern (Röntgenlabor Dr. Ermrich) Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt. Ausgewählt wurden Proben vom Typ 0,10CTAB:Si\_1:10 und 0,21CTAB:Si\_1:10, welche in Form von Xerogelen eine Mesostrukturierung aufwiesen. Das in Abbildung 4-15 dargestellte Ergebnis der Untersuchung liefert keine Hinweise auf das Vorliegen einer Fernordnung bzw. Mesostrukturierung. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass das Porennetzwerk bei Verarbeitung der Sole 0,10 CTAB:Si\_1:10 und 0,21 CTAB:Si\_1:10 zu dünnen Membranschichten ungeordnet vorliegt. Eine Diskussion zu möglichen Ursachen folgt später.



**Abbildung 4-15:**  
Röntgendiffraktogramme an dünnen Silicaschichten vom Typ 0,10CTAB:Si\_1:10 und 0,21CTAB:Si\_1:10

#### 4.1.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Am Ernst-Ruska-Centrum Jülich wurden TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4-16) einer Silica-Schicht vom Typ 0,10CTAB:Si\_1:10 (E0510\_2) erstellt. Dieser Typ diente später als Standard für die nachfolgenden Versuche zur Aminofunktionalisierung.

Die TEM-Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der an den Membranen durchgeführten Röntgenbeugungsanalysen. Im Gegensatz zum entsprechenden Xerogel ist hier keine Fernordnung erkennbar. Da die Dicke der aus der Silica-Schicht herauspräparierten TEM-Lamelle mindestens 20 nm und damit ein Vielfaches der Porengröße beträgt, liegen entsprechend viele Poren in Transmissionsgeometrie hintereinander. Aus diesem Grund sind hier keine genaueren Aussagen zur Porengröße möglich.



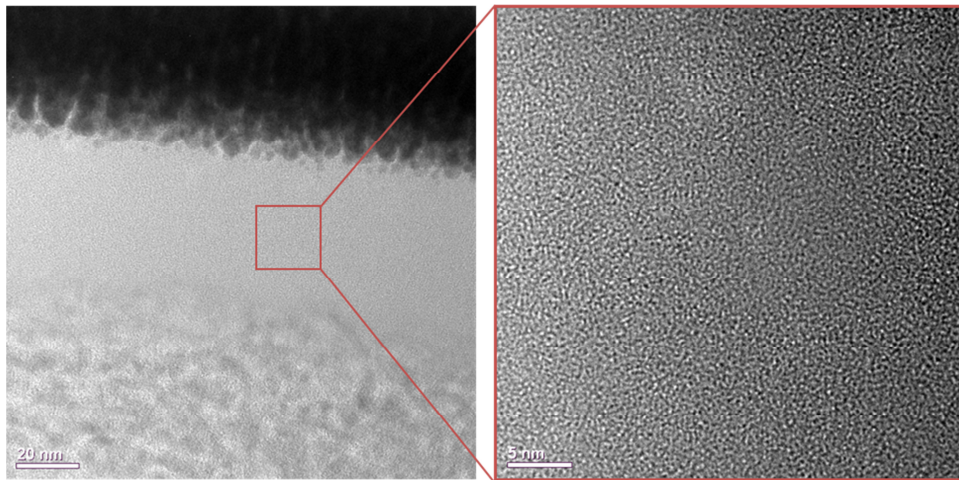


Abbildung 4-16: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme im Bereich der Silica-Schicht von Probe 0,10CTAB:Si\_1:10 (E0510\_2).

#### 4.1.4 Zusammenfassung, Bewertung und Schlussfolgerungen

Im Folgenden werden die Eigenschaften der synthetisierten Materialien, insbesondere der geträgerten Schichten, zusammengefasst und ihre Eignung im Hinblick auf eine postpräparative Aminofunktionalisierung diskutiert. Die Zuverlässigkeit der Porengrößenbestimmung sowie der Einfluss der Kapillarkräfte des keramischen Trägers auf die sich ausbildende Mikrostruktur der Silica-Schichten werden in separaten Absätzen besprochen.

Durch den Einsatz von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als Templat konnten poröse Silica-Schichten mit Schichtdicken von unter 100 Nanometern mit guter Reproduzierbarkeit abgeschieden werden. Die Schichten weisen eine sehr gute Gasdurchlässigkeit auf; bei allen Schichten wird die Permeation durch den gesamten Schichtverbund durch den Widerstand der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht limitiert. Als dominierender Gastransportmechanismus durch diese Schichten konnte Knudsen-Diffusion identifiziert werden. In allen Schichten wurde, unabhängig vom Verdünnungsgrad und des CTAB/Si-Verhältnisses der eingesetzten Sole, eine bimodale Porengrößenverteilung mit jeweils einem Maximum im mikro- und einem im mesoporösen Bereich nachgewiesen. Die Größe der Mesoporen beträgt etwa 2-3 nm. Die Schichten weisen keine Mesostrukturierung auf, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Kapillarwirkung des porösen Trägers zurückgeführt werden kann. Der Einfluss des molaren Verhältnisses von CTAB zu Silizium im Sol auf die resultierende Porengrößenverteilung ist nur gering. Insbesondere für die Mesoporen lassen

sich keine eindeutigen Trends ableiten. Aus Untersuchungen an Xerogelen aus identischen Ausgangssolen ist jedoch ersichtlich, dass mit zunehmendem CTAB/Si-Verhältnis eine Zunahme der Porosität und der spezifischen Oberfläche einhergeht. So nimmt die Porosität bei einer Erhöhung des Verhältnisses von 0,10 auf 0,21 von 43 auf 61 %, die spezifische Oberfläche von etwa 800 auf 1200 m<sup>2</sup>/g zu.

Die für die weiteren Versuche entscheidenden Schichteigenschaften sind deren Gasdurchlässigkeit sowie das Vorhandensein von Poren, die für die Aminofunktionalisierung eingesetzte Silan zugänglich sind. Die hergestellten Schichten erfüllen diese Voraussetzungen und sind somit für eine Aminofunktionalisierung grundsätzlich geeignet. Einen Ansatz zur weiteren Optimierung der Schichten bietet die beobachtete bimodale Porengrößenverteilung. Die in den Schichten vorhandenen Mikroporen könnten zu klein für ein Eindiffundieren des Aminosilans sein. Gasdiffusion würde in diesen Bereichen auch nach der Funktionalisierung bevorzugt über den Knudsen-Mechanismus stattfinden, was sich negativ auf die Trennleistung der Membran auswirkt. Umgekehrt wäre es auch denkbar, dass die Mikroporen aufgrund ihrer Größe durch das Eindiffundieren des Aminosilans leichter verblocken. Dies würde sich negativ auf die Gaspermeation auswirken. Grundsätzlich sind Schichten mit unimodaler, möglichst enger Porengrößenverteilung zu bevorzugen, weshalb auch eine Mesostrukturierung der Schichten grundsätzlich erstrebenswert ist.

### **Diskussion zur Zuverlässigkeit der Porengrößenbestimmung**

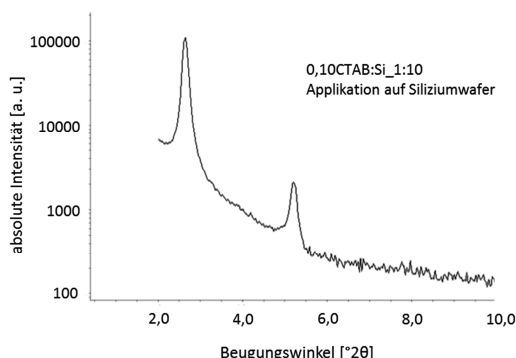
Aufgrund der sehr gut ausgebildeten Mesostruktur der Xerogel-Probe 0,21CTAB:Si<sub>1</sub>:10 konnten hier verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Porengröße angewandt und die jeweiligen Ergebnisse wechselseitig auf Plausibilität überprüft werden. Die über TEM- bzw. XRD-Untersuchungen bestimmten Porengrößen liegen bei 23-24 Å bzw. 22-27 Å. Die Auswertung der Stickstoffsorptionsisotherme nach H&K führt zu einer bimodalen Porengrößenverteilung mit Maxima im mikro- und mesoporösen Bereich. Das mesoporöse Maximum liegt bei 24-26 Å und damit genau im Bereich der mittels TEM und XRD bestimmten Werte. Die Auswertung nach H&K kann somit als geeignet zur Bestimmung der Mesoporen an dieser Art von Proben angesehen werden. Zudem werden bei der Auswertung nach H&K Mikroporen erkannt. Da diese nicht der übergeordneten Mesostruktur zugeordnet werden können, müssen diese in den Porenwänden zwischen den Mesoporen oder in nicht strukturierten Bereichen lokalisiert sein. Diese bimodale Porengrößenverteilung wurde auch bei allen weiteren Xerogelen mit niedrigerem CTAB/Si-Verhältnis nachgewiesen. Die Mesostrukturierung bei diesen Proben ist deutlich schwächer ausgeprägt (0,10CTAB:Si<sub>1</sub>:10) oder nicht erkennbar (0,13 bis 0,19 CTAB:Si<sub>1</sub>:10) als bei

der Probe 0,21CTAB:Si\_1:10. Dieses Ergebnis zeigt, dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ausbildung einer Mesostruktur keinen größeren Einfluss auf die Porengröße der durch die CTAB-Micellen erzeugten Poren selbst hat. Die mesoporösen Maxima liegen bei allen Proben im Bereich zwischen 18 und 26 Å. Ein klarer Trend hinsichtlich des Einflusses der CTAB-Konzentration auf die Porengröße konnte nicht festgestellt werden.

Die an den Schichten durchgeführten Permporosimetriemessungen liefern ebenfalls in allen Fällen Hinweise auf eine bimodale Porengrößenverteilung. Wie bereits diskutiert ist die Interpretation von Permporosimetrieergebnissen im mikroporösen Bereich, wie bei allen Methoden, die zur Berechnung der Porengröße auf die Kelvin-Gleichung zurückgreifen, als kritisch anzusehen. Aufgrund der an den Xerogelen erzielten Ergebnissen, die die Ergebnisse der Permporosimetriemessungen weitgehend bestätigen, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Permporosimetrie hier auch im mikroporösen Bereich zumindest qualitativ die Porengrößenverteilung widerspiegelt.

#### **Diskussion zum Einfluss der Kapillarkräfte auf die Mikrostruktur**

Die auf porösen Trägern abgeschiedenen Schichten weisen im Gegensatz zu den Xerogelen keine Mesostrukturierung auf. Bei der Tauchbeschichtung poröser Substrate tragen zwei Mechanismen zur Schichtausbildung bei. Zum einen führt die Benetzung des Substrats beim Austauschen aus dem Sol zur Ausbildung eines feuchten Films, aus dem sich durch Abdampfen des Lösemittels die Silicaschicht entwickelt. Zum anderen führt die kapillare Saugwirkung des porösen Trägers, hier der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht, bereits während der Eintauchphase zur Anlagerung von Teilchen auf der Substratoberfläche<sup>[140]</sup>. Der in Kapitel 2.3.1 beschriebene EISA-Prozess, der zur Ausbildung mesostrukturierter Schichten führt, wurde in der Literatur bislang systematisch nur auf dichten Substraten untersucht<sup>[58, 59, 61, 62, 111, 141]</sup>. Somit liegt die Vermutung nahe, dass im vorliegenden Fall die kapillare Saugwirkung die Ausbildung einer Mesostruktur verhindert. Um dies zu überprüfen, wurde ein Sol vom Typ 0,10CTAB:Si\_1:10 zur Beschichtung eines Siliziumwafers eingesetzt. Der Wafer wurde im Anschluss analog zu den in Kapitel 4.1.3.4 vorgestellten Untersuchungen röntgendiffraktometrisch untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 4-17 gezeigt. Die Schicht weist eine ausgeprägte Mesostrukturierung auf, deutlicher noch als dies bei den entsprechenden Xerogelen der Fall war. Folglich müssen, sollen mesostrukturierter Silica-Schichten von unter 100 Nanometern Dicke abgeschieden werden, die Kapillarkräfte des Substrats unterbunden werden. Wie bereits diskutiert ist für die hier geplante Aminofunktionalisierung eine Mesostruktur nicht zwingend notwendig.



**Abbildung 4-17:**

Röntgendiffraktogramm einer dünnen Silica-schicht vom Typ 0,10CTAB:Si\_1:10, aufgebracht auf einen Siliziumwafer.

Im Vordergrund stehen eine gute Durchströmbarkeit der Schicht sowie das Vorhandensein von Poren mit Durchmessern von etwa zwei Nanometern. Jedoch ist davon auszugehen, dass das Vorliegen einer Mesostrukturierung sich günstig auf eine möglichst gleichmäßige Funktionalisierung der Silica-Schichten auswirken würde.

## 4.2 Charakterisierung aminofunktionalisierter Silica-Materialien

Die Gasdiffusion der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten porösen Silica-Schichten wird, wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, durch Knudsen-Diffusion dominiert. Die Membranen weisen daher, aufgrund der geringen Molekülmassenunterschiede zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , nur eine geringe  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Selektivität von etwa 0,8 auf. Durch die kovalente Verankerung von Aminopropylgruppen an den Porenwänden der Membran soll nun die Affinität des Materials für  $\text{CO}_2$  erhöht werden, so dass aus entsprechenden Gasgemischen bevorzugt  $\text{CO}_2$  reversibel adsorbiert wird.  $\text{CO}_2$ , so die Vorstellung, kann dann entlang eines Konzentrationsgradienten und in einem bestimmten Temperaturfenster (Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption) entlang der Porenwände durch die Membran diffundieren. Die Verringerung des effektiven Porenquerschnitts durch die Adsorption von  $\text{CO}_2$  soll zudem die Diffusion von  $\text{N}_2$  erschweren.

Der für die Funktionalisierung eingesetzte Prekursor 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) wurde sowohl über die Flüssig- als auch über die Gasphase in Kontakt mit der Silica-Oberfläche gebracht. Die jeweilige Vorgehensweise ist detailliert in Kapitel 3.1.4 beschrieben. Bei der Funktionalisierung über die Flüssigphase handelt es sich um ein etabliertes Verfahren zur Silanisierung von Silica. Ein verfahrensspezifischer Nachteil ist die Tendenz des Prekursors zur Polymerisation (siehe Kapitel 2.3.2), die die gewünschte Funktionalisierung der Porenwände erschwert. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser

Arbeit auch die Möglichkeit der Funktionalisierung über die Gasphase untersucht. Hierzu wurde ein Atomlagenabscheidungsverfahren (ALD-CVD) gewählt. Die zwei Prekursoren, APTES und Wasser, werden dabei abwechselnd in die Reaktionskammer eingelassen. Da mit den hier durchgeführten Experimenten zunächst nur die grundsätzliche Eignung der Methode zur Aminofunktionalisierung überprüft werden sollte, wurde während der meisten Experimente nur ein Beschichtungszyklus durchgeführt. Die Gaseinlasszeit wurde dabei im Fall von APTES zwischen einer und 120 Minuten variiert. Die Einlasszeit für Wasser lag stets bei der Hälfte der Einlasszeit für APTES. Vereinzelt wurden Versuche mit zwei Beschichtungszyklen durchgeführt.

Funktionalisiert wurden in erster Linie poröse Silica-Membranen. Das zur Herstellung der mesoporösen Silica-Membranen eingesetzte Sol wies ein CTAB:Si-Verhältnis von 0,10 auf. Vor der Beschichtung wurde das Sol im volumetrischen Verhältnis von 1:10 mit Ethanol verdünnt. Da dünne, poröse Schichten analytisch schwer zugänglich sind, wurden für weitergehende analytische Untersuchungen auch Silizium-Wafer, deren Oberfläche sich durch das Vorhandensein einer nativen Oxidschicht ebenfalls für eine Funktionalisierung eignet, und vom Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig zur Verfügung gestellte poröse Silica-Volumenproben funktionalisiert. Während sich der erste Teil dieses Kapitels der chemischen Charakterisierung aminofunktionalisierten Silicas widmet, werden im zweiten Teil die Gaspermeationseigenschaften der funktionalisierten Membranen besprochen.

#### **4.2.1 Chemische Charakterisierung**

Die Analyse der durch die Funktionalisierung hervorgerufenen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung erfolgte mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) am ZEA-3 sowie über Titration am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig.

##### **4.2.1.1 Silizium-Wafer**

Die durchgeführten Versuche sollten Aufschluss darüber geben, wie lange im Fall der Funktionalisierung über die Gasphase die Einlasszeit des Prekursororgases gewählt werden muss, um eine Absättigung der Oberfläche mit Aminopropylgruppen zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde die Einlasszeit des Prekursororgases in die Reaktionskammer zwischen einer Minute und zwei Stunden variiert. Neben der quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung der Oberfläche mittels XPS wurde ellipsometrisch auch die Dicke der

abgeschiedenen Schichten bestimmt. In Tabelle 4-5 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Die in der Tabelle angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Einlasszeit des Prekursors APTES in die Reaktionskammer. Zudem sind in der Tabelle zu Vergleichszwecken die Ergebnisse eines nicht funktionalisierten Wafers sowie eines über die Flüssigphase funktionalisierten Wafers mit angegeben.

**Tabelle 4-5: Ergebnisse der XPS-Oberflächenanalysen sowie der Schichtdickenbestimmung mittels Ellipsometrie. Angegeben ist jeweils die Gaseinlasszeit für APTES. Die Einlasszeit für Wasser lag stets bei der Hälfte der für APTES gewählten Einlasszeit.**

		nicht modifiziert	1 Zyklus 1 min	1 Zyklus 2 min	1 Zyklus 5 min	1 Zyklus 30 min	1 Zyklus 60 min	1 Zyklus 120 min	2 Zyklen je 60 min	flüssigphasen- modifiziert
<b>O1s</b>	[at.-%]	46,1	40,2	39,3	39,6	41,2	39,0	36,7	37,9	30,5
<b>Si2p</b>	[at.-%]	50,4	52,0	49,1	50,9	36,4	34,3	32,6	33,7	15,6
<b>C1s</b>	[at.-%]	3,5	7,1	10,2	8,6	21,0	24,9	29,0	26,2	47,7
<b>N1s</b>	[at.-%]	n.n.*	0,73	0,80	0,96	1,1	1,2	1,5	2,0	5,0
<b>Schichtdicke</b>	[Å]	n.g.**	n.g.	n.g.	1 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 1	46 ± 6

\*nicht nachweisbar    \*\*nicht gemessen

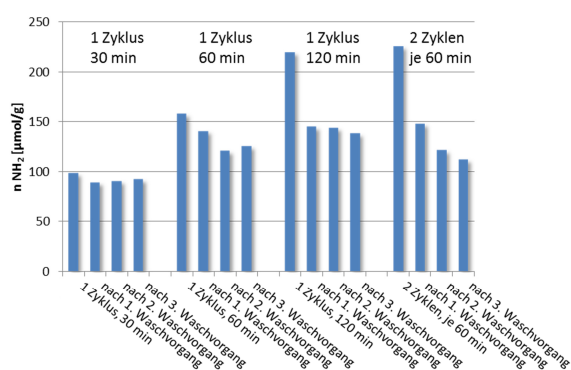
Auf der Oberfläche des nicht funktionalisierten Wafers konnte, wie erwartet, kein Stickstoff nachgewiesen werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der nach der Funktionalisierung nachgewiesene Stickstoff vollständig den Stickstoffatomen von auf der Oberfläche lokalisierten Aminogruppen zugeordnet werden kann. Während der ersten fünf Minuten ist eine schnelle Zunahme der Stickstoffkonzentration auf der Oberfläche von 0 auf 0,96 Atom-% zu beobachten. In der Folge, bis zur maximal untersuchten Einlasszeit von 120 Minuten, nimmt die Konzentration weiter linear bis auf 1,5 Atom-% zu. Die Zunahme fällt damit deutlich geringer aus als während der ersten fünf Minuten; es zeichnet sich folglich eine allmähliche Sättigung der Oberfläche ab. Die Probe, die zwei Beschichtungszyklen mit einer Einlasszeit für APTES von je 60 Minuten pro Zyklus durchlief, weist eine deutlich höhere Stickstoffkonzentration (2,0 Atom-%) auf als die Probe, welche ebenfalls für 120 Minuten, jedoch während eines Zyklus, APTES ausgesetzt war (1,5 Atom-%). Dieser Unterschied könnte auf das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Phänomen der vertikalen Kondensation zurückzuführen sein.

An den weitgehend abgesättigten Oberflächen wurde zudem die Dicke der abgeschiedenen Schichten ellipsometrisch bestimmt. Nach einer Einlasszeit von 30 Minuten liegt die

Schichtdicke bei 8 Å und damit bereits im Bereich des in der Literatur angegebenen Werts für eine Monolage. Alle weiteren Experimente mit längeren Einlasszeiten führten zu einer Schichtdicke von 10 Å. Die Schichtdicke auf der über die Flüssigphase funktionalisierten Probe lag mit 46 Å deutlich über der Dicke einer Monolage, so dass hier davon ausgegangen werden muss, dass während des Flüssigphasenprozesses eine Polymerisation der APTES-Moleküle stattgefunden hat.

#### 4.2.1.2 Poröse Silica-Volumenproben

Um sicherzustellen, dass während der Abscheidung über die Gasphase eine kovalente Anbindung der APTES-Moleküle an die Silica-Oberfläche erfolgte, wurden am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig nach einem dort etablierten Verfahren ein spezifischer Tests durchgeführt. Bei diesen Tests wird mittels Titration die Konzentration von Aminogruppen auf der Oberfläche geeigneter poröser Silica-Volumenproben vor und nach dem Spülen mit Wasser bestimmt. Durch das Spülen werden nicht kovalent angebundene Moleküle ausgewaschen. Die hierfür benötigten Proben wurden ebenfalls von Leipzig zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um Scheibchen von etwa zwei Millimetern Dicke und einem Durchmesser von etwa 15 Millimetern, die eine bimodale Porengrößenverteilung (20-30 nm + 2 µm) aufwiesen. Für die Versuche wurden APTES-Einlasszeiten zwischen 30 und 120 Minuten gewählt. Abbildung 4-18 gibt die ermittelten Aminogruppenkonzentrationen funktionalisierter Proben vor und nach den einzelnen Waschvorgängen in Mikromol pro Gramm Probenmaterial wieder.



**Abbildung 4-18:**

Mittels Titration bestimmte Konzentration der Aminogruppen in Mikromol pro Gramm Probe nach der Herstellung sowie nach dem jeweiligen Waschvorgang.

Zwischen der Einlasszeit von APTES und der Aminogruppenkonzentration besteht ein offensichtlicher Zusammenhang. Durch die Verlängerung der Einlasszeit von 30 auf 60 und schließlich 120 Minuten steigt die Aminogruppendichte von 99 auf 158 und schließlich 220

$\mu\text{mol/g}$  an. Je höher die Aminogruppenkonzentration nach der Funktionalisierung, desto deutlicher ist jedoch auch der durch die Waschvorgänge hervorgerufene Konzentrationsrückgang. So ist bei den für 120 Minuten APTES ausgesetzten Proben ein Rückgang auf im Mittel  $142 \mu\text{mol/g}$  zu beobachten. Dieser Wert liegt nur knapp über dem Wert ( $129 \mu\text{mol/g}$ ), der mit den Proben erzielt wurde, die lediglich für 60 Minuten APTES ausgesetzt waren. Dieses Verhalten lässt sich dahingehend interpretieren, dass die Ausbildung einer kovalent ans Substrat angebundenen Monolage zwischen 60 und 120 Minuten weitgehend abgeschlossen war und weitere Moleküle nur noch physisorbiert wurden. Diese physisorbierten Moleküle wurden in der Folge ausgewaschen.

Die Proben, die in zwei Prozesszyklen für jeweils 60 Minuten APTES ausgesetzt waren, zeigen ein vergleichbares Verhalten wie die Proben, die nur einen Zyklus mit 120 min APTES-Einlasszeit durchlaufen haben. Durch das in Kapitel 2.3.2 beschriebene Phänomen der vertikalen Kondensation wäre bei zwei Zyklen eine höhere Aminogruppenkonzentration zu erwarten gewesen. Tatsächlich scheinen hier während des zweiten Zyklus APTES-Moleküle überwiegend physisorbiert worden zu sein.

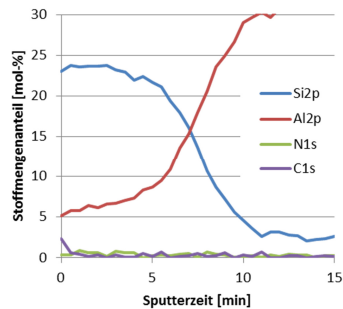
Die hier funktionalisierten Silica-Volumenproben werden in der Arbeitsgruppe von Prof. Enke (Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig) im Hinblick auf einen Einsatz im Bereich der Biosensorik entwickelt. Um Enzyme kovalent an das Material anbinden zu können, wird die Porenoberfläche dort, ebenfalls unter Einsatz des Prekursor APTES, über die Flüssigphase funktionalisiert. Der Modifizierungsprozess wird dort bereits seit längerem optimiert womit sich die dort erzielten Ergebnisse sehr gut für einen Vergleich mit den hier erzielten Ergebnissen eignen. Mit dem dortigen Standardverfahren werden Aminogruppenkonzentrationen von etwa 180 bis  $200 \mu\text{mol/g}$  erreicht. Demgegenüber werden hier ebenfalls bereits sehr gute  $142 \mu\text{mol/g}$  erreicht. Um abzuklären, worauf die Unterschiede zurückzuführen sind, sind weitere Untersuchungen wie etwa die Bestimmung der spezifischen Oberfläche vor und nach der Funktionalisierung notwendig.

### 4.2.1.3 Poröse Silica-Membranen

Um zu überprüfen, inwieweit die mit dem Ziel der Aminofunktionalisierung durchgeführten Flüssig- und Gasphasenprozesse auch zu einem eindiffundieren von APTES in das Porennetzwerk der porösen Silica-Membranen führte, wurden XPS-Sputtertiefenprofile erstellt. Abbildung 4-19 zeigt die Veränderung der Stoffmengenanteile von Silizium, Aluminium, Stickstoff und Kohlenstoff einer nicht funktionalisierten Referenzprobe in Abhängigkeit der Sputterzeit. Der Übergang von der Silica-Membran zur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -

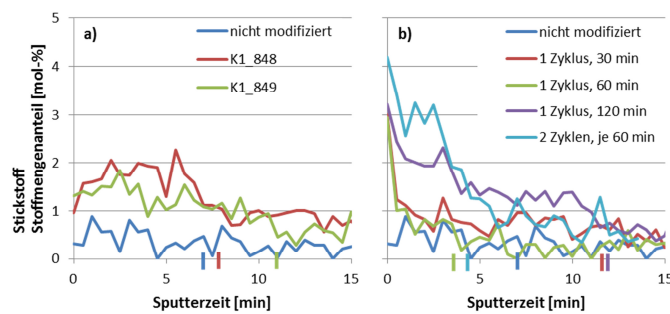


Zwischenschicht ist durch den Schnittpunkt der Silizium- und der Aluminiumkurve gekennzeichnet. Direkt an der Oberfläche ist ein leicht erhöhter Anteil an Kohlenstoff auszumachen. In der Silica-Schicht selbst liegt der Anteil an Kohlenstoff im Mittel bei 0,4, der Anteil an Stickstoff bei 0,3 Mol-%.



**Abbildung 4-19:**  
XPS-Sputtertiefenprofil durch eine poröse Silica-Schicht vor der Funktionalisierung.

Abbildung 4-20 zeigt die Veränderung des Stoffmengenanteils an Stickstoff von über die Flüssigphase (Abbildung 4-20a) sowie über die Gasphase (Abbildung 4-20b) funktionalisierter Proben in Abhängigkeit der Sputterzeit. Zudem ist in beiden Graphen wiederum das Stickstoffsignal der nicht funktionalisierten Referenzprobe mit eingezeichnet. Da die Dicke der porösen Silicaschicht an den einzelnen Messpositionen schwankt, wurde die Position des Schnittpunkts von Silizium- und Aluminiumsignal in den Diagrammen mit einem senkrechten Balken auf der X-Achse markiert, um so einen Anhaltspunkt für die Schichtdicke zu geben. Alle aminofunktionalisierten Proben weisen in der Silica-Schicht deutlich erhöhte Stickstoffanteile auf, die auf das Stickstoffatom der Aminogruppe zurückzuführen sind. In der der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht fällt der Stickstoffanteil wieder deutlich ab.



**Abbildung 4-20:**  
XPS-Sputtertiefenprofile für Stickstoff.

a) Flüssigphasenmodifikation  
b) Gasphasenmodifikation

Die Balken auf der X-Achse markieren die Schnittpunkte von Silizium- und Aluminiumsignal.

Der Stickstoffanteil in den Silica-Schichten der über die Flüssigphase funktionalisierten Proben K1\_848 und K1\_849 liegt mit im Mittel 1,6 bzw. 1,2 Mol-% deutlich über dem der nicht funktionalisierten Probe (0,3 Mol-%). Bei Probe K1\_849, die an der Messposition eine etwas größere Schichtdicke als Probe K1\_848 aufweist, ist ein geringer Rückgang des Stoffmengenanteils mit zunehmender Schichttiefe zu beobachten.

Der Stickstoffanteil in den Silica-Schichten der über die Gasphase funktionalisierten Proben lässt eine Abhängigkeit von der jeweiligen Gaseinlasszeit des Prekursors erkennen. Die Proben mit einer Gaseinlasszeit für APTES von 30, 60 und 120 Minuten weisen in der Silica-Schicht Stickstoffanteile von im Mittel 0,8; 0,8 und 1,5 Mol-% auf. Bei der Probe, die zwei Zyklen mit einer APTES-Einlasszeit von jeweils 60 Minuten durchlief, sind es 2,8 Mol-%. Auffällig ist, dass der Stickstoffanteil direkt an der Oberfläche der über die Gasphase funktionalisierten Proben deutlich höher liegt als in der Silica-Schicht selbst (siehe Abbildung 4-20). Dieses Phänomen tritt bei den über die Flüssigphase funktionalisierten Proben nicht auf. Auch bei der Funktionalisierung über die Gasphase ist mit zunehmender Schichttiefe eine Abnahme des Stickstoffanteils zu erkennen. Dies gilt insbesondere für die Proben, die an der Messposition eine hohe Schichtdicke aufweisen.

### 4.2.2 Charakterisierung der Gaspermeationseigenschaften

Zur Charakterisierung der Gaspermeationseigenschaften aminofunktionalisierter Silica-Membranen wurde an den in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Anlagen sowohl Einzel- als auch Mischgas-Permeationsversuche durchgeführt.

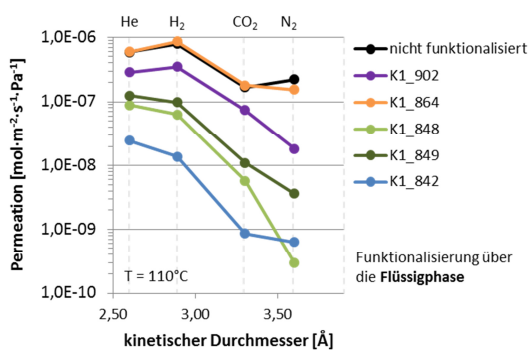
Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden neun über die Flüssigphase sowie vier über die Gasphase funktionalisierte Proben hergestellt. Die Funktionalisierung über die Flüssigphase wurde nach der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten Verfahrensweise durchgeführt. Die Membranen wurden dabei jeweils paarweise funktionalisiert, da der für die Flüssigphasenfunktionalisierung eingesetzte Reaktionskolben lediglich zwei Membranen ausreichend Platz bot. Die Funktionalisierung über die Gasphase lief nach der ebenfalls in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Verfahrensweise ab. Hier wurde die Gaseinlasszeit des Prekursors APTES in die Reaktionskammer zwischen 30 und 120 Minuten variiert.

#### 4.2.2.1 Einzelgasuntersuchungen im Dead-End Betrieb

An der institutseigenen Anlage wurden Messungen mit den Gasen He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 110°C und einer maximalen Druckdifferenz von 4 bar durchgeführt.

Zunächst werden die Ergebnisse der flüssigphasenfunktionalisierten, im Anschluss daran die Ergebnisse der gasphasenfunktionalisierten Membranen vorgestellt.

In Abbildung 4-21 ist die Permeation flüssigphasenfunktionalisierter Membranen gegen den kinetischen Durchmesser der Messgase aufgetragen. Aus den neun Membranen der Versuchsreihe wurden für den Graphen fünf Membranen ausgewählt. Dazu gehören die Membranen, an denen im Anschluss zusätzlich Mischgasmessungen durchgeführt wurden (K1\_848, K1\_849 und K1\_902). Zudem die Membran mit der niedrigsten ( $K1_{842}$ ,  $9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) sowie der höchsten ( $K1_{864}$ ,  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )  $\text{CO}_2$ -Permeation innerhalb der Versuchsreihe. Trotz identischer Vorgehensweise bei der Flüssigphasenfunktionalisierung streuen die Ergebnisse stark. Als Referenzprobe wurde zudem eine nicht funktionalisierte Membran mit in den Graphen aufgenommen. Deren Kurvenverlauf ist, wie bereits in Kapitel 4.1.3 diskutiert, typisch für einen durch Knudsen-Diffusion dominierten Gastransport.



**Abbildung 4-21:**

Einzelgaspermeation über die Flüssigphase funktionalisierter Proben in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Gase. Die Messungen wurden bei 110°C und einem Differenzdruck von maximal 4 bar durchgeführt.

Durch die Aminofunktionalisierung verändert sich das Gaspermeationsverhalten signifikant. Trotz deutlicher Unterschiede zwischen den Proben lässt sich die generelle Aussage treffen, dass durch die Funktionalisierung die Permeation für alle untersuchten Gasspezies abnimmt. Die Abnahme ist dabei für  $\text{N}_2$  stärker ausgeprägt als für  $\text{CO}_2$ . Aufschlussreich ist die Betrachtung des Permeationsverhältnisses von He zu  $\text{H}_2$ . Dieses beträgt für die nicht funktionalisierte Membran 0,7 und entspricht damit dem theoretischen Wert für Knudsen-Diffusion. Bei den funktionalisierten Membranen steigt das Verhältnis mit abnehmender Gasdurchlässigkeit an. Während es bei Membran K1\_864 ebenfalls 0,7 beträgt, liegt das Verhältnis für Membran K1\_902 bei 0,8; für K1\_849 bei 1,3; für K1\_848 bei 1,4 und für K1\_842 schließlich bei 1,8. Mit abnehmender Gasdurchlässigkeit spielt im vorliegenden Fall folglich der Molekularsiebeffekt, bei dem Gasspezies aufgrund eines Größenausschlusses

getrennt werden, ein zunehmende Rolle. Umgekehrt ist hier eine höhere Gasdurchlässigkeit auf höhere Knudsen-Anteile an der Diffusion zurückzuführen. Unterstützt wird diese Schlussfolgerung durch die in Abbildung 4-22 dargestellte temperaturabhängige Entwicklung der CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Permeation. Bei den Membranen K1\_864 und K1\_866, die die höchsten Permeationsraten aufweisen, nimmt die Permeation mit steigender Temperatur tendenziell ab. Dies ist ebenfalls ein deutlicher Hinweis darauf, dass hier Knudsen Diffusion eine dominante Rolle spielt. Bei den Membranen K1\_848, K1\_849, K1\_842, K1\_844, K1\_840 und K1\_846 dagegen ist eine deutliche Zunahme der CO<sub>2</sub>-Permeation mit der Temperatur zu erkennen. Für N<sub>2</sub> fällt dieser Trend nicht so deutlich aus. Das Verhalten dieser Membranen ist vergleichbar mit dem Verhalten von für die H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Trennung optimierter, mikroporöser Silica-Membranen. Deren Gastransportverhalten ist durch einen partiellen Molekularsiebeffekt sowie aktivierten Gastransport gekennzeichnet.

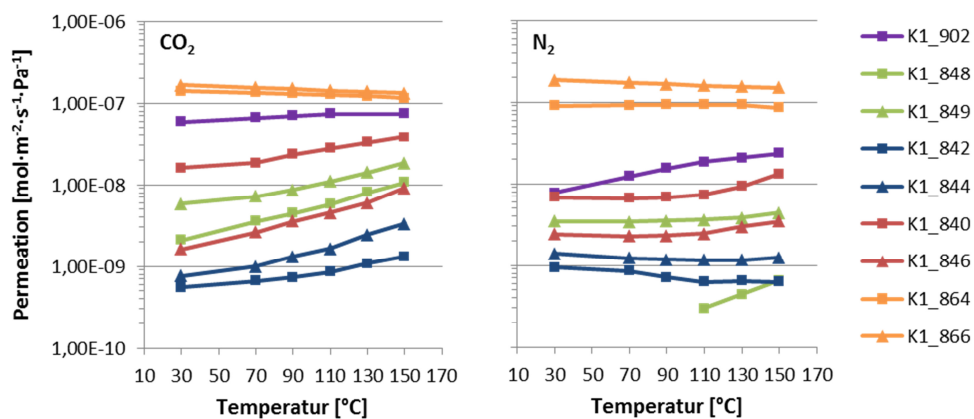
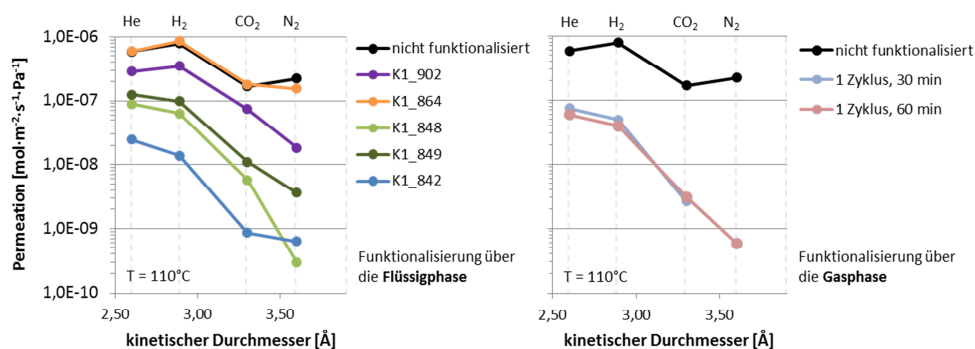


Abbildung 4-22: CO<sub>2</sub>- (links) und N<sub>2</sub>-Permeation (rechts) über die Flüssigphase funktionalisierter Proben in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messungen wurden bei einem Differenzdruck von maximal 4 bar durchgeführt.

Ein hoher Anteil an Knudsen-Diffusion ist als negativ zu bewerten, da dieser die CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Trennleistung der Membran beeinträchtigt. Zurückzuführen ist der hier beobachtete, teils deutlich ausgeprägte Knudsen-Anteil wahrscheinlich auf eine ungenügende Absättigung der Porenoberfläche mit Aminopropylgruppen, wodurch der vor der Funktionalisierung dominante Transportmechanismus der Knudsen-Diffusion erhalten bleibt. Sehr geringe Gasflüsse dagegen deuten auf ein Verblocken von Poren durch den zur Funktionalisierung eingesetzten Prekursor hin.

In Abbildung 4-22 sind gemeinsam funktionalisierte Membranen jeweils in der gleichen Farbe dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass gemeinsam funktionalisierte Membranen ähnliche Permeationseigenschaften aufweisen. Da die für die Funktionalisierung herangezogenen porösen Silica-Membranen mit einer guten Reproduzierbarkeit hergestellt werden können, lässt dies den Schluss zu, dass die beobachtete Streuung der Ergebnisse auf eine mangelhafte Reproduzierbarkeit der Funktionalisierung über die Flüssigphase zurückzuführen ist.

Abbildung 4-23 zeigt auf der linken Seite den bereits aus Abbildung 4-21 bekannten Graphen. Diesem sind hier jedoch auf der rechten Seite die Ergebnisse der gasphasenfunktionalisierten Membranen gegenübergestellt. Die Proben „1 Zyklus, 120 min“ und „2 Zyklen, je 60 min“ waren aufgrund von Fehlern im Substrat nicht für eine Permeationsmessung geeignet, weshalb hier nur die Ergebnisse der für 30 und für 60 Minuten APTES ausgesetzten Membranen gezeigt werden können. Die  $N_2$ -Permeation der für 30 Minuten APTES ausgesetzten Probe lag unter der Nachweisgrenze des Systems ( $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) weshalb hier kein Wert im Graphen angegeben wird.



**Abbildung 4-23:** Permeation in Abhängigkeit des kinetischen Durchmessers der eingesetzten Gase. Die Messungen wurden bei  $110^\circ\text{C}$  und einem Differenzdruck von maximal 4 bar durchgeführt.

Auch die Funktionalisierung über die Gasphase führt zu einer deutlichen Veränderung der Permeationseigenschaften. Obwohl in den Silica-Schichten der hier gezeigten gasphasenfunktionalisierten Proben weniger Stickstoff (und damit weniger Aminogruppen) als in den flüssigphasenfunktionalisierten Proben K1\_848 und K1\_849 nachgewiesen wurde, (siehe Abbildung 4-20), weisen diese Proben geringere Gasflüsse auf. Ein Erklärungsansatz hierfür ist eine mögliche oberflächliche Versiegelung der gasphasenfunktionalisierten Proben. Dafür spricht, dass der Stickstoffgehalt an der Oberfläche der gasphasenfunktionalisierten

Membranen deutlich über dem Stickstoffgehalt, der in der Silica-Schicht selbst nachgewiesen wurde, liegt (siehe Abbildung 4-20).

### 4.2.2.2 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgasuntersuchungen im Cross-Flow Betrieb

Die Funktionalisierung mit Aminogruppen soll zu einer bevorzugten Adsorption von CO<sub>2</sub> aus dem Gasgemisch führen, welches dann entlang eines Partialdruckgradienten durch die Membran diffundieren kann. Die Verringerung des effektiven Porenquerschnitts durch die Adsorption von CO<sub>2</sub> soll zudem die Diffusion von N<sub>2</sub> behindern. Belastbare Aussagen zur CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität können folglich nur durch Versuche mit Mischgas getroffen werden. Entsprechend wurden Permeationsmessungen mit einem binären Gasgemisch (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 15 %/85 %) durchgeführt. Insgesamt wurden drei nach der in Kapitel 3.1.4 beschriebenen Verfahrensweise über die Flüssigphase aminofunktionalisierte Membranen auf diese Weise charakterisiert. Die Wahl fiel auf die Proben K1\_848, K1\_849 und K1\_902. Die keramischen Träger der Proben K1\_848 und K1\_849 stammen aus einer Serie. Zudem wurden diese Membranen zusammen dem Verfahren der Flüssigphasenfunktionalisierung ausgesetzt, so dass hier Aussagen zur Reproduzierbarkeit innerhalb eines Batches getroffen werden können. Für diese Membranen liegen auch XPS-Sputtertiefenprofile vor (siehe Abbildung 4-20). Die Membran K1\_902 wurde aufgrund der bei den Einzelgasmessungen erreichten vergleichsweise hohen CO<sub>2</sub>-Permeation für die Mischgasversuche ausgewählt. Die Versuche fanden an den in 3.2.8 beschriebenen Anlagen der University of Alberta (K1\_848 und K1\_849) und des Karlsruher Instituts für Technologie (K1\_902) statt. Der Differenzdruck zwischen Feed- und Permeatseite lag dabei jeweils bei vier Bar. Am Karlsruher Institut für Technologie wurden zudem erste Versuche mit einem befeuchteten Gasgemisch durchgeführt.

Abbildung 4-24 zeigt die Ergebnisse der Permeationsmessungen aller drei untersuchten Membranen in Abhängigkeit der Temperatur. In blau dargestellt ist jeweils die CO<sub>2</sub>-Permeation, in rot die N<sub>2</sub>-Permeation. Generell wurde in aufsteigender Temperaturreihenfolge gemessen. Eine Ausnahme bilden die in der Abbildung mit ! gekennzeichneten, bei 30°C aufgenommenen Werte der Proben K1\_848 und K1\_849. Diese wurden im Anschluss an die bei 190°C durchgeführten Messungen aufgenommen. Alle Ergebnisse sind zudem nochmals übersichtlich in Tabelle 4-6 zusammengestellt.

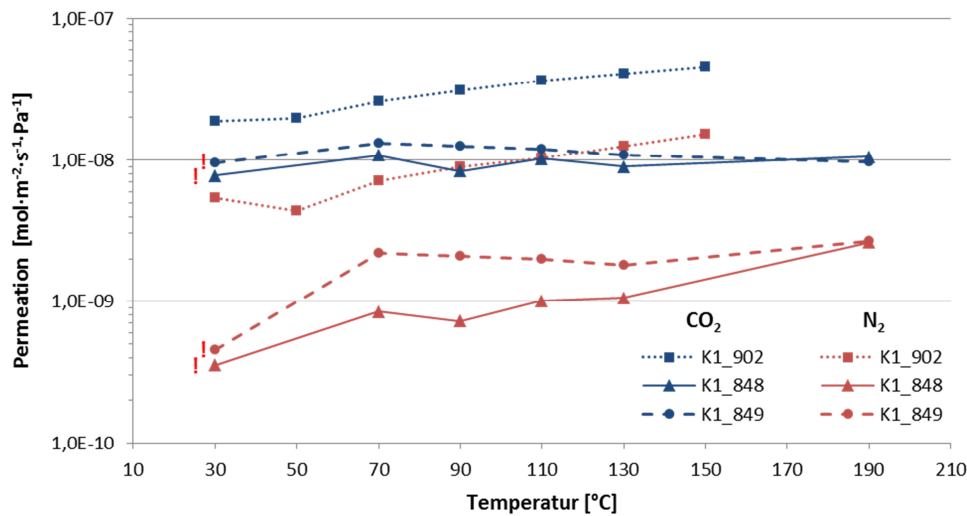
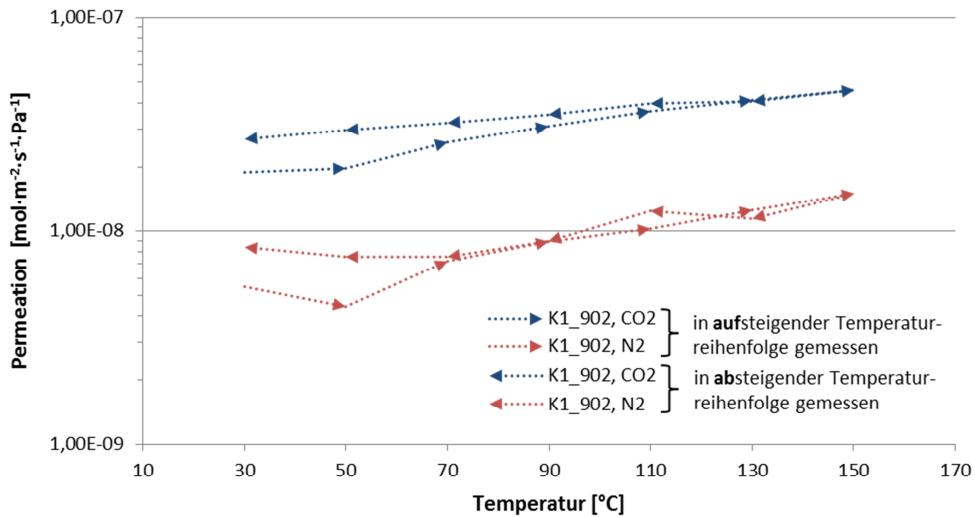


Abbildung 4-24: Ergebnisse der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (15 %/85 %) Mischgas-Permeationsversuche der Membranen K1\_848, K1\_849 und K1\_902. Generell wurde in aufsteigender Temperaturreihenfolge gemessen. Eine Ausnahme bilden die mit ! gekennzeichneten, bei 30°C aufgenommenen Werte der Proben K1\_848 und K1\_849. Diese wurden im Anschluss an die bei 190°C durchgeführten Messungen aufgenommen.

Alle untersuchten Membranen weisen eine für CO<sub>2</sub> höhere Permeation als für N<sub>2</sub> auf. Folglich wird CO<sub>2</sub> im Permeat angereichert. Membran K1\_902 weist unter den untersuchten Membranen, wie bereits bei den Versuchen mit Einzelgasen (siehe Abbildung 4-21), die höchste CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Permeation auf. Die Konzentration von CO<sub>2</sub> im Permeat beträgt bei 30°C 38 % und erreicht bei 50°C mit 44 % den höchsten Wert. Danach sinkt sie auf 35 % bei einer Temperatur von 150°C ab. Die Permeation von CO<sub>2</sub> nimmt mit steigender Temperatur zu, von  $1,9 \cdot 10^{-8}$  bei 30°C auf  $4,6 \cdot 10^{-8}$  mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup> bei 150°C. Bei dieser Membran wurden die Messungen zudem in absteigender Temperaturreihenfolge wiederholt (siehe Abbildung 4-25). Unterschiede sind insbesondere im unteren Temperaturbereich (30 und 50°C) auszumachen. Die CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Permeation liegt hier etwas höher als ausgangs, die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat etwas niedriger.



**Abbildung 4-25: Ergebnisse der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (15%/85%) Mischgas-Permeationsversuche der Membran K1\_902.** Gemessen wurde zunächst in aufsteigender, anschließend in absteigender Temperaturreihenfolge.

Membran K1\_849 weist eine geringere Permeation von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> auf als Membran K1\_902. Im Temperaturbereich zwischen 70 und 130°C liegt die Konzentration von CO<sub>2</sub> im Permeat konstant bei etwa 50 % um bei einer Erhöhung der Temperatur auf 190°C auf 38 % abzufallen. Nach dem Abkühlen der Membran von 190 auf 30°C steigt die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat auf 78 %, was einer CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität von 21 entspricht. Dieses Verhalten ist auf einen starken Rückgang der N<sub>2</sub>-Permeation zurückzuführen; während die CO<sub>2</sub>-Permeation über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bei etwa  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  liegt, nimmt die N<sub>2</sub>-Permeation von  $2,7 \cdot 10^{-9}$  bei 190°C auf  $4,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  bei 30°C ab.

Membran K1\_848 weist, wie bereits bei den Einzelgas-Permeationsuntersuchungen gesehen (siehe Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22) die geringste Permeation von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> der drei hier untersuchten Membranen auf. Zugleich ist dies die Membran mit der höchsten Aufkonzentration von CO<sub>2</sub> im Permeat. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration beträgt bei 70°C 68 %, fällt bis 130°C auf 59 % und schließlich auf 41 % bei 190°C ab. Wie bereits bei Membran K1\_849 beobachtet, steigt auch bei dieser Membran bei einer Temperaturabsenkung von 190°C auf 30°C die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat stark an, in diesem Fall auf 79 %. Dies entspricht einer CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität von 22. Wie Membran K1\_848 weist auch



diese Membran nur geringe Veränderungen der CO<sub>2</sub>-Permeation über den gesamten untersuchten Temperaturbereich auf. Die Permeation von CO<sub>2</sub> bewegt sich zwischen  $8 \cdot 10^{-9}$  und  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Die starke Aufkonzentration von CO<sub>2</sub> bei 30°C ist auch hier wieder auf den Rückgang der N<sub>2</sub>-Permeation von  $2,6 \cdot 10^{-9}$  bei 190°C auf  $3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  bei 30°C zurückzuführen.

**Tabelle 4-6: Übersicht über die mit CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgas (15 %/85 %) erzielten Ergebnissen für die CO<sub>2</sub>-Permeation  $F_{\text{CO}_2}$ , der Selektivität  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$  und der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messungen wurden am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und an der University of Alberta (UofA) durchgeführt.**

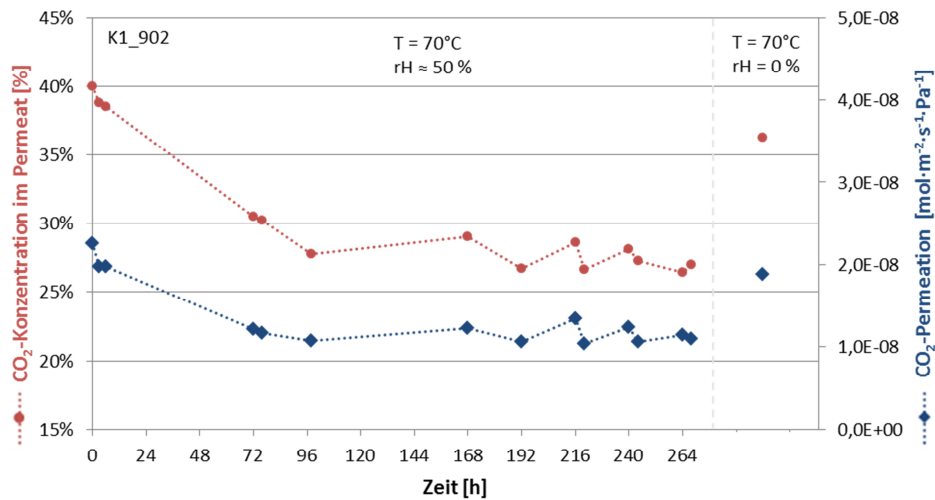
T [°C]		30	50	70	90	110	130	150	170	190
K1_902 T↑	$F_{\text{CO}_2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	1,9E-08	2,0E-08	2,6E-08	3,1E-08	3,6E-08	4,1E-08	4,6E-08		
(KIT)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	3,5	4,4	3,6	3,5	3,5	3,3	3,0		
	CO <sub>2</sub> im Permeat	38%	44%	39%	38%	38%	36%	35%		
K1_902 T↓	$F_{\text{CO}_2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	2,7E-08	3,0E-08	3,2E-08	3,5E-08	4,0E-08	4,0E-08	4,6E-08		
(KIT)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	3,3	3,9	4,3	3,9	3,2	3,5	3,0		
	CO <sub>2</sub> im Permeat	36%	41%	43%	41%	36%	38%	35%		
K1_849	$F_{\text{CO}_2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	9,6E-09		1,3E-08	1,3E-08	1,2E-08	1,1E-08			9,7E-09
(UofA)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	21,0		6,0	6,1	6,0	6,0			3,7
	CO <sub>2</sub> im Permeat	78%		50%	51%	50%	50%			38%
K1_848	$F_{\text{CO}_2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$	7,8E-09		1,1E-08	8,3E-09	1,0E-08	9,0E-09			1,1E-08
(UofA)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	21,7		12,8	11,4	10,1	8,4			4,0
	CO <sub>2</sub> im Permeat	79%		68%	67%	63%	59%			41%

Die bei den Proben K1\_848 und K1\_849 beobachtete deutliche Zunahme der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität beim Abkühlen von 190 auf 30°C könnte auf eine Veränderung der Membran durch die verhältnismäßig hohe Temperatur von 190°C zurückzuführen sein. Dafür spricht, dass dieses Verhalten beim Abkühlen der Membran K1\_902, die nur bis zu einer Temperatur von 150°C untersucht wurde, nicht beobachtet werden konnte. Am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig an vergleichbaren Proben durchgeführte thermogravimetrische Analysen zeigen, dass noch bis 180°C ein auf die Desorption von physisorbiertem Wasser zurückzuführender Masseverlust zu beobachten ist. Dieses Ausheizen kommt einer Aktivierung der Aminogruppen gleich, da nun weniger Aminogruppen mit Wasser, wechselwirken und diese so für andere Reaktionen bzw. Wechselwirkungen

gen zur Verfügung stehen (persönliche Korrespondenz mit N. Anders vom Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig vom 29. April 2014).

### Einfluss von Feuchte

An Membran K1\_902 wurde ein erster Versuch zum Einfluss von Feuchtigkeit auf die Permeationseigenschaften durchgeführt. Dazu wurde das CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch vor dem Überströmen der Membran befeuchtet, so dass es eine relative Feuchte von etwa 50 % aufwies. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 4-26 zusammengestellt.



**Abbildung 4-26:** Ergebnisse der CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (15 %/85 %) Mischgas-Permeationsversuche der Membran K1\_902 mit befeuchtetem Gasgemisch.

Zu erkennen ist, dass sowohl die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat als auch die CO<sub>2</sub>-Permeation über einen Zeitraum von etwa vier Tagen zurückgehen, um dann auf einem niedrigeren Niveau relativ konstant zu verharren. Bei der CO<sub>2</sub>-Konzentration im Permeat ist ein Rückgang um etwa 30 % von 40 % auf im Mittel 28 % zu verzeichnen. Die CO<sub>2</sub>-Permeation geht um etwa 22 % von 2,3 auf im Mittel  $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  zurück. Durch ein Trocknen der Membran kann diese zumindest teilweise regeneriert werden.

### 4.2.3 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Bewertung

Um die Affinität von porösen Silica-Membranen für CO<sub>2</sub> zu erhöhen, wurden diese mit Aminogruppen modifiziert. Neben der Funktionalisierung über die Flüssigphase wurde hierfür die Möglichkeit der Funktionalisierung über die Gasphase (ALD-CVD) untersucht. Als Prekursor kam in beiden Fällen 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) zum Einsatz. Um die Qualität der Funktionalisierung besser beurteilen zu können, wurden nicht nur Silica-Membranen, sondern auch analytisch einfacher zugängliche Siliziumwafer sowie poröse Silica-Volumenproben modifiziert.

Über die Gasphase auf Siliziumwafern abgeschiedene Schichten weisen eine homogene Dicke von etwa 8-10 Å auf. Über die Flüssigphase abgeschiedene Schichten sind dagegen deutlich dicker (> 40 Å) und inhomogener ausgeprägt. Die Dicke einer Monolage einer an Silica angebundenen Aminopropylschicht wird in der Literatur mit etwa 7-9 Å angegeben<sup>[75-77]</sup>. An porösen Silica-Volumenproben mit bimodaler Porengrößenverteilung (2 µm / 20-30 nm) wurde gezeigt, dass die Prekursormoleküle auch bei der Modifikation über die Gasphase kovalent an die Oberfläche anbinden. Die Konzentration von an die Oberfläche angebundenen Aminogruppen beträgt bei diesen Proben bereits etwa 70-80 % der durch ein optimiertes Flüssigphasenverfahren an der Universität Leipzig erreichten Konzentration. Sowohl mittels Flüssig- als auch Gasabscheidungsverfahren konnte der Prekursor in die Poren der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten porösen Silica-Membranschichten eingebracht werden. In der Schicht konnte mit beiden Verfahren eine vergleichbare Aminogruppenkonzentration erreicht werden. Bei den über die Gasphase modifizierten Membranen ist die Konzentration direkt an der Membranoberfläche jedoch signifikant höher als in der Schicht selbst.

Die Gaspermeationseigenschaften der Silica-Membranen ändern sich durch die Aminofunktionalisierung deutlich. Generell nimmt die Permeation für alle untersuchten Gasspezies (He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) ab. Die Abnahme für N<sub>2</sub> fällt dabei deutlich stärker aus als die Abnahme für CO<sub>2</sub>. Die über die Gasphase modifizierten Membranen weisen vergleichsweise niedrigere Gasflüsse als die über die Flüssigphase modifizierten Proben auf. Dies könnte auf eine Versiegelung der Oberfläche zurückzuführen sein, worauf die bereits angesprochene hohe Aminogruppenkonzentration an der Oberfläche hinweist. Gemeinsam über die Flüssigphase funktionalisierte Membranen weisen ähnliche Permeationseigenschaften auf. Insgesamt streuen die Ergebnisse jedoch stark, was auf eine mangelhafte Reproduzierbarkeit des Verfahrens zur Flüssigphasenfunktionalisierung zurückgeführt werden konnte.

Erste CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Mischgaspermeationsversuche wurden an flüssigphasenfunktionalisierten Membranen durchgeführt. Dabei konnte eine CO<sub>2</sub>-Anreicherung von 15 auf bis zu 79 % (30°C) bzw. 67 % (90°C) erreicht werden. Die CO<sub>2</sub>-Permeation lag dabei bei etwa  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membranen zeigen damit gute Leistungsdaten im Vergleich mit ähnlichen, im Grundlagenteil dieser Arbeit vorgestellten Membranen aus der Literatur. Eine Gastrennung konnte bis zur maximal betrachteten Temperatur von 190°C nachgewiesen werden. In dieser Hinsicht sind aminofunktionalisierte Silicamembranen Polymermembranen überlegen. Jedoch liegt die CO<sub>2</sub>-Permeation noch um etwa eine Größenordnung unter der von kommerziellen Polymermembranen.

### **4.3 Auslagerung von Membranen im Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke**

Für die Auslagerungsversuche wurde der in Kapitel 3.3.1 beschriebene Membranprüfstand eingesetzt. Die Versuche wurden im Wesentlichen im Braunkohlekraftwerk Niederaußem, teils auch im mit Steinkohle befeuerten Rheinhafendampfkraftwerk Karlsruhe durchgeführt. Während der ersten Versuche waren die Proben noch etwa 640 bis 970 Stunden dem Rauchgas ausgesetzt, was bereits zu einer massiven Schädigung der Membranschichten führte. Vor diesem Hintergrund wurde für die nachfolgenden Versuche die Auslagerungszeit auf etwa 100 Stunden verringert, um den Mechanismus der Schädigung bereits in der Entstehungsphase analysieren zu können.

Als Träger für die Zwischen- und Funktionsschichten wurden  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrate eingesetzt. Neben der standardmäßig eingesetzten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht wurden auch Zwischenschichten aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ)<sup>[130]</sup> getestet. Ausgelagert wurden sowohl lediglich mit Zwischenschicht versehene Proben, als auch Proben mit Funktionsschicht. Bei den Funktionsschichten handelt es sich um die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten aminofunktionalisierten Silica-Schichten sowie um für die H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Trennung optimierte Silica-Schichten. Die Proben wurden überwiegend ohne Gasdurchfluss ausgelagert, da speziell bei den nur mit Zwischenschicht beschichteten Proben sonst nicht tolerierbar große Mengen an Rauchgas direkt am Prüfstand freigesetzt worden wären, da beim gegenwärtigen Versuchsaufbau keine Rückführung des Rauchgases in den Rauchgasstrom vorgesehen ist. Ein abschließende Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse findet sich in Kapitel 4.3.5.

#### 4.3.1 Rauchgaszusammensetzung und -parameter während der Versuche

Zur besseren Einordnung der Messwerte, insbesondere für  $\text{SO}_2$ , sei angemerkt, dass der Prüfstand in Niederaußem hinter der Versuchsentschwefelungsanlage REAplus aufgebaut wurde. Diese wurde konzipiert um einen höchstmöglichen  $\text{SO}_2$ -Abscheidegrad zu erreichen. Die bei den aktuellen Auslagerungen gemessenen  $\text{SO}_2$ -Werte von zeitweise  $< 10 \text{ mg/Bm}^3$  ( $\text{Bm}^3$ : Betriebskubikmeter) liegen um eine Größenordnung unter den Werten, die mit Entschwefelungsanlagen, die dem Stand der Technik entsprechen, erreicht werden.

In Tabelle 4-7 sind die vom Kraftwerksbetreiber zur Verfügung gestellten Rauchgasdaten der Auslagerungszeiträume der in Niederaußem durchgeführten Versuchsreihen A und B (Langzeitauslagerungen) zusammengestellt. Zusätzlich zu den in der Tabelle wiedergegebenen Parametern sei erwähnt, dass das Rauchgas an der Position des Prüfstands wasserdampfgesättigt ist. Beide Auslagerungszeiträume sind gekennzeichnet durch längere Phasen, in denen kein Rauchgas durch den Rauchgaskanal geleitet wurde. Fließt kein Rauchgas durch den Kanal, fließt Sperrluft. Die Temperatur sinkt ab und die Zusammensetzung nähert sich der Zusammensetzung von Luft an. Vergleicht man die Daten der Reihen A und B so stellt man fest, dass in beiden Fällen die Proben bei vergleichbaren Bedingungen ausgelagert wurden.

Tabelle 4-7: Zusammenstellung der von RWE zur Verfügung gestellten Rauchgasdaten während der Langzeitauslagerungen (Mittelwert und Standardabweichung).

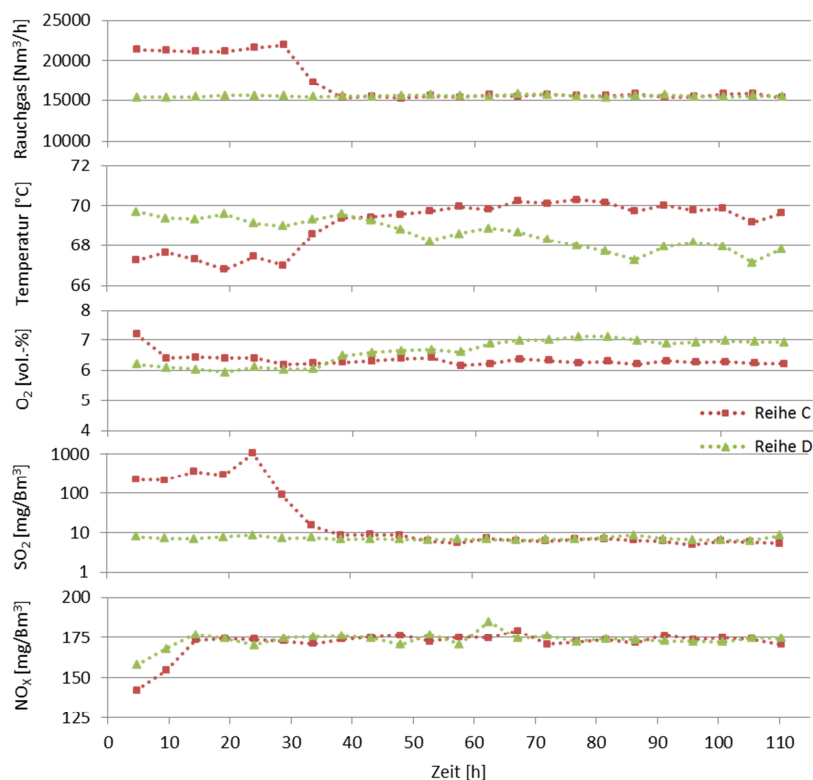
		R e i h e A		R e i h e B	
Rauchgasvolumen	[Nm <sup>3</sup> /h]	26577	±4861	17665	±4223
Temperatur	[°C]	67,2	±2,6	68,5	±1,4
O <sub>2</sub>	[vol.-%]	6,6	±1,6	6,1	±0,6
Staub	[mg/Bm <sup>3</sup> ]	434	±272	297	±249
SO <sub>2</sub>	[mg/Bm <sup>3</sup> ]	247	±152	167	±134
NO <sub>x</sub>	[mg/Bm <sup>3</sup> ]	163	±10	166	±10
Auslagerungsdauer	[h]	1660		1270	
davon mit Rauchgasfluss	[h]	640		970	

Abbildung 4-27 zeigt die Entwicklung der Rauchgaswerte über die Zeit während der Auslagerung der Reihen C und D (Kurzzeitauslagerungen). Zwischen den einzelnen

Versuchsreihen sind größere Unterschiede auszumachen. Dies betrifft insbesondere den Anteil an  $\text{SO}_2$  im Rauchgas, hier beträgt der Unterschied zwischen den niedrigsten und den höchsten gemessenen Werten drei Größenordnungen.

- Während der Auslagerung von *Reihe C* lagen die Werte für  $\text{SO}_2$  während der ersten 24 Stunden im Mittel bei hohen  $374 \text{ mg/Bm}^3$ , in der Spitze bei über  $1000 \text{ mg/Bm}^3$ , um dann für die restliche Versuchsdauer auf unter  $10 \text{ mg/Bm}^3$  abzusinken.
- Während der Auslagerung von *Reihe D* lagen die Werte für  $\text{SO}_2$  durchgehend unter  $10 \text{ mg/Bm}^3$  und damit im Bereich dessen, was die REAplus maximal leisten kann.

Die großen Schwankungen erklären sich durch von RWE und anderen Firmen an der als Versuchsanlage konzeptionierten Rauchgasentschwefelungsanlage REAplus durchgeführten Versuchsreihen, auf die von unserer Seite keine Einflussmöglichkeit bestand.



**Abbildung 4-27:** Zusammenstellung der von RWE zur Verfügung gestellten Rauchgasdaten während der in Niederaußem durchgeführten Kurzzeitauslagerungen.

Aus Karlsruhe liegen aufgrund eines technischen Problems des Kraftwerksbetreibers für den Auslagerungszeitraum keine Rauchgasdaten vor. Da die Membranen in Karlsruhe jedoch im eigentlichen Rauchgaskanal ausgelagert wurden, sind die Werte keinen großen Schwankungen unterworfen. Somit kann angenommen werden, dass die Bedingungen während der Auslagerung vergleichbar zu den in Tabelle 3-1 für Karlsruhe angegebenen Werten waren.

Neben der Zusammensetzung des Rauchgases ist auch die Zusammensetzung der kondensierbaren Bestandteile des Rauchgases, in erster Linie Wasser, von Interesse. Insbesondere die in Niederaußem herrschenden Bedingungen führen dazu, dass sich regelmäßig Kondensat auf den Proben bildet. In Karlsruhe, wo das Rauchgas eine relative Feuchte von etwa 60 % aufweist, kommt es zur kapillaren Kondensation von Wasser in den Poren von Zwischen- und Funktionsschicht. Um die Zusammensetzung des Kondensats zu bestimmen, wurden wiederholt Proben am Prüfstand entnommen. Das Kondensat wurde zuvor jeweils für mehrere Tage gesammelt. Neben der Messung des pH-Werts wurden die Anteile von im Kondensat vorkommenden Anionen analysiert. In Tabelle 4-8 sind die Werte zusammengestellt. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die Zusammensetzung größeren Schwankungen unterworfen ist.

**Tabelle 4-8: Ergebnisse der Kondensatanalysen.**

Kraftwerk	Entnahme	Sulfat [µg/ml]	Nitrat [µg/ml]	Chlorid [µg/ml]	pH-Wert
Karlsruhe	1	47,70	6,05	8,72	3,7
Karlsruhe	2	5,03	1,45	1,18	4,4
Karlsruhe	3	1,46	0,38	0,59	3,7
Karlsruhe	4	18,08	2,63	3,90	3,9
Niederaußem	1	18,9	0,57	1,05	4,0
Niederaußem	2	44,4	3,77	5,78	6,6

Der deutliche Unterschied im pH-Wert zwischen den beiden Entnahmen in Niederaußem korreliert mit der SO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas während das Kondensat gesammelt wurde. Für die erste Entnahme (pH-Wert=4,0) wurde ein Zeitraum gewählt, in dem die Konzentration im Mittel bei 222 mg/Bm<sup>3</sup> und damit im Bereich dessen, was Stand der Technik ist. Für die zweite Entnahme (pH-Wert=6,6) wurde ein Zeitraum mit sehr niedrigen

Konzentrationen von im Mittel  $7,4 \text{ mg/Bm}^3$  gewählt. Der pH-Wert stellt sich durch das Lösen der sauren Rauchgasbestandteile im Kondensat ein, im Wesentlichen  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ . Da der  $\text{NO}_x$ -Wert keine großen Schwankungen aufweist, scheint der Unterschied hier auf den Unterschied in der  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rauchgas zurückzuführen zu sein.

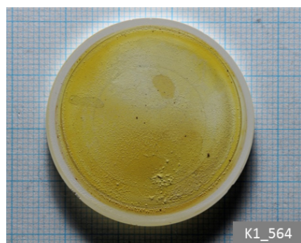
### 4.3.2 Nachuntersuchung mesoporöser Zwischenschichten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der nach der Auslagerung durchgeführten Untersuchungen vorgestellt. Ziel der Analysen war es insbesondere durch die Auslagerung entstandene Veränderungen an den Membranen zu dokumentieren und zu bewerten, inwieweit diese Veränderungen einem dauerhaften Einsatz der Membranen im Rauchgas entgegenstehen. Die Untersuchungen wurden überwiegend mit den Methoden Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zur Untersuchung der Mikrostruktur und Elementzusammensetzung sowie der Röntgendiffraktometrie zur qualitativen Phasenanalyse durchgeführt.

Mesoporöse Zwischenschichten wurden im Rahmen von vier (A, C, D und E) der durchgeführten Versuchsreihen ausgelagert. Die Proben der Reihen A, C und D in Niederaußem, die Proben der Reihe E in Karlsruhe. Eine Übersicht über den Probenaufbau sowie deren Bezeichnungen ist in Tabelle 4-9 (Langzeitauslagerung) und Tabelle 4-10 (Kurzzeitauslagerungen) zu finden. Direkt unter den Tabellen (Abbildung 4-28 und Abbildung 4-29) sind fotografische Aufnahmen der Proben nach der Auslagerung zusammengestellt.

**Tabelle 4-9: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Zwischenschichten (Langzeitauslagerung)**

P r o b e n a u f b a u		P r o b e n b e z e i c h n u n g	
Zwischenschicht	Funktionsschicht	Reihe A	Reihe B
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	K1_564	-



**Abbildung 4-28: Fotografische Aufnahme der Probe K1\_564 nach der Auslagerung**

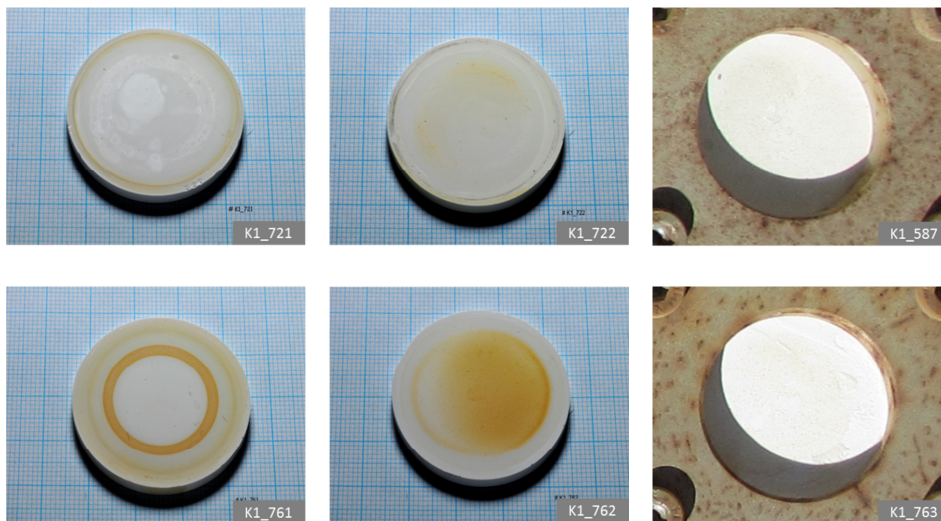


Nach der Auslagerung weisen die in Niederaußem ausgelagerten Proben gelbliche Verfärbungen auf. Dies trifft insbesondere auf die 640 Stunden dem Rauchgas ausgesetzte Probe K1\_564 zu. Bereits vor der Auslagerung wurden bei einem Teil der Proben im Labor Untersuchungen durchgeführt, in deren Folge Abdrücke von O-Ringen auf den Proben zurückblieben. Im Bereich dieser Abdrücke weicht die Färbung der Membranen teils deutlich von der Färbung der restlichen Membran ab. Die Nachuntersuchungen wurden im von O-Ringen unbeeinflussten inneren Bereich der Membranen durchgeführt.

**Tabelle 4-10: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Zwischenschichten (Kurzzeitauslagerungen)**

P r o b e n a u f b a u		P r o b e n b e z e i c h n u n g		
Zwischenschicht	Funktionsschicht	Reihe C	Reihe D	Reihe E*
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	K1_721	K1_722	K1_587
8YSZ	-	K1_761	K1_762	K1_763

\*Die Proben der Reihe E wurde als einzige in Karlsruhe ausgelagert



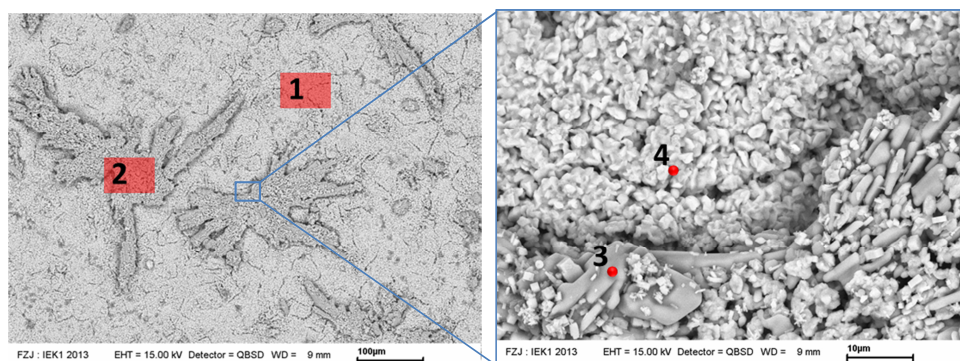
**Abbildung 4-29: Fotografische Aufnahme der Proben K1\_721, K1\_722, K1\_587, K1\_762, K1\_762 und K1\_763 nach der Auslagerung. Die Aufnahmen der in Karlsruhe ausgelagerten Proben entstanden noch während die Proben in den Probenhalter eingebaut waren.**

Die in Karlsruhe ausgelagerten Proben weisen nach der Auslagerung einen beigefarbenen Belag, den Filterkuchen, auf. Dieser wurde bereits von Brands<sup>[10]</sup> genauer charakterisiert. Das weitgehende Fehlen eines Filterkuchens auf den in Niederaußem ausgelagerten

Proben lässt sich auf den dortigen Einsatz eines zusätzlichen Nasselektrofilters zurückführen, welcher zu deutlich niedrigeren Staubbelastungen im Rauchgas führt.

### Proben mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht

*K1\_564 (Langzeitauslagerung, Reihe A):* Abbildung 4-30 zeigt zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche von Probe K1\_564. Mit EDS-Flächenspektren werden an der Oberfläche neben Calcium, Schwefel und Sauerstoff untergeordnet Aluminium, Silizium, Natrium, Kalium, Eisen und Chrom nachgewiesen (Abbildung 4-30, EDS1+2). Bei höherer Vergrößerungsstufe (Abbildung 4-30, rechts) sind aufgrund des Materialkontrasts deutlich zwei Phasen zu erkennen. Die dichtere, im Bild heller erscheinende der beiden Phasen belegt in Form kleinerer Partikel dicht die Oberfläche. Im Bereich dieser kleinen Partikel werden neben Schwefel und Sauerstoff untergeordnet Natrium, Kalium, Calcium, Eisen und Chrom nachgewiesen (Abbildung 4-30, EDS4). Unter diesen kleinen Partikeln sind teils größere Strukturen mit niedrigerer Dichte zu erkennen. Im Bereich dieser Strukturen werden Calcium, Schwefel und Sauerstoff nachgewiesen (Abbildung 4-30, EDS3).



**Abbildung 4-30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche von Probe K1\_564**

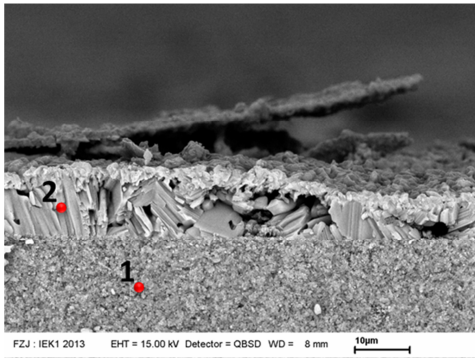
**EDS1+2: Ca, S, O, Al, Si, Na, K, Fe, Cr**

**EDS3: Ca, S, O**

**EDS4: S, O, Na, K, Ca, Fe, Cr**

Abbildung 4-31 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querbruchs von Probe K1\_564. Das Bild belegt, dass die ursprünglich vorhandene  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht nicht mehr vorhanden ist. Stattdessen ist auf dem Substrat eine meist etwa zehn bis 20 Mikrometer dicke Schicht, bestehend aus hypidiomorph ausgebildeten Kristallen zu

erkennen. EDS-Analysen bestätigen, dass es sich dabei um die auch in den Oberflächenaufnahmen zu erkennende, aus den Elementen Calcium, Schwefel und Sauerstoff aufgebaute Phase handelt (Abbildung 4-31, EDS2). Auch im Querbruch ist die oberflächliche Belegung mit der dichteren Phase aus kleineren Partikeln zu erkennen, die in Teilen bereits schuppenförmig abplatzt. Schwefel und Chlor sind mittels EDS auch noch im Substrat nachweisbar (Abbildung 4-31, EDS1).



**Abbildung 4-31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs von Probe K1\_564**

**EDS1: Al, O, S, Cl**

**EDS2: Ca, S, O**

Abbildung 4-32 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe K1\_564. Unter Einbeziehung der EDS-Ergebnisse konnten neben Korund, welcher dem Substrat zuzuordnen ist, zwei weitere kristalline Phasen identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um Gips und Jarosit-Natronjarosit, einem der Alunit-Gruppe zugeordneten Sulfat mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Beide Phasen enthalten kein Aluminium und sind somit nicht als Umwandlungsprodukte der Zwischenschicht anzusehen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die ursprünglich vorhandene Zwischenschicht während der Auslagerung restlos zerstört wurde. Anstelle der Zwischenschicht befindet sich eine auf dem Substrat aufgewachsene, meist etwa 10 bis 20 Mikrometer starke Gipsschicht, deren Oberfläche dicht mit kleineren Partikeln aus Jarosit-Natronjarosit belegt ist. Beide Phasen enthalten kein Aluminium, und sind somit nicht als Umwandlungsprodukte der Zwischenschicht anzusehen. Vor dem Hintergrund der völligen Zerstörung der Zwischenschicht wurde bei den folgenden Auslagerungsversuchen die Auslagerungsdauer auf 100 h reduziert, um die Proben bereits im Anfangsstadium der Schädigung untersuchen und somit Aussagen zum Schadensmechanismus treffen zu können.

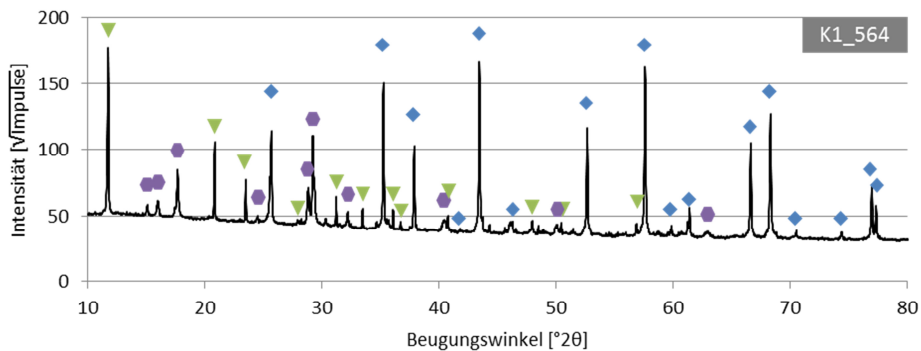
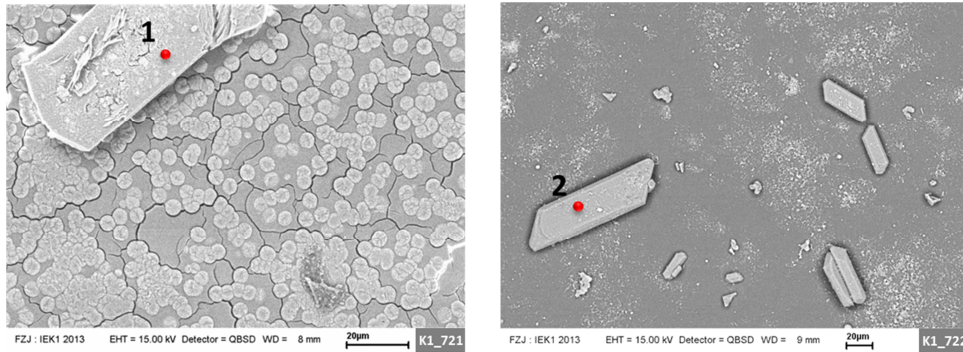


Abbildung 4-32: Röntgendiffraktogramm der Probe K1\_564

◆ 00-046-1212 Korund	$\text{Al}_2\text{O}_3$
▼ 00-033-0311 Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
● 01-076-7598 Jarosit-Natronjarosit	$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,52}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

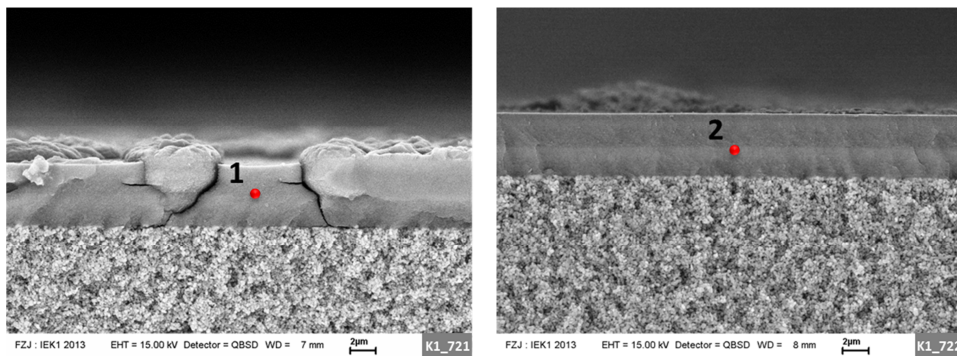
K1\_721, K1\_722 und K1\_587 (Kurzzeitauslagerungen, Reihen C, D und E): Die in Niederaußem ausgelagerten Proben K1\_721 und K1\_722 werden im Folgenden direkt gegenübergestellt. Die in Karlsruhe ausgelagerte Probe K1\_587 wird im Anschluss separat behandelt.

Abbildung 4-33 zeigt zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche von Probe K1\_721 (links) und K1\_722 (rechts). In Abbildung 4-34 sind entsprechende Aufnahmen am Querbruch gegenübergestellt. Gemeinsam sind beiden Proben auf der Oberfläche aufliegende, idiomorph ausgebildete Kristalle in deren Bereich Calcium, Schwefel und Sauerstoff nachgewiesen wird (Abbildung 4-33, EDS1+2). Deutliche Unterschiede sind in der Zwischenschicht auszumachen. Während die Oberfläche der Probe K1\_722 unbeschädigt erscheint und lediglich Partikel auf der Oberfläche aufliegen, weist die Oberfläche der Probe K1\_721 deutlich erkennbare Risse auf.



**Abbildung 4-33:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche von Probe K1\_721 (links) und K1\_722 (rechts).

EDS1+2: Ca, S, O



**Abbildung 4-34:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs von Probe K1\_721 (links) und K1\_722 (rechts).

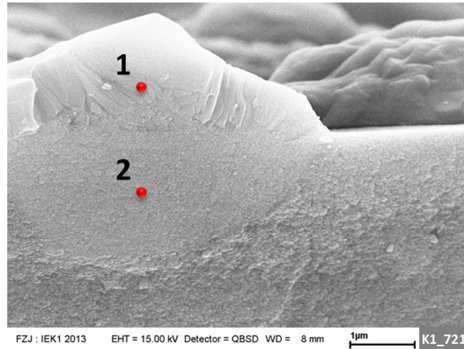
EDS1: Hauptanteile: Al, O  
Nebenanteile: Si, S  
Nachweisgrenze: Na, K, Cl

EDS2: Hauptanteile: Al, O  
Nebenanteile: Si, S  
Nachweisgrenze: Na, K, Cl

Des Weiteren fällt bei K1\_721 eine Muffin-förmig ausgebildete Phase auf, die, wie die Aufnahme am Querbruch belegt, in die Zwischenschicht eingewachsen ist. Semiquantitative EDS-Messungen zeigen keine Unterschiede in der Elementzusammensetzung im Bereich der Zwischenschicht zwischen den beiden Proben. Neben Aluminium und Sauerstoff werden Silizium, Schwefel, Natrium, Kalium und Chlor nachgewiesen (Abbildung 4-34, EDS1+2). Während Natrium und Kalium bei beiden Proben in der Zwischenschicht nur im Bereich der Nachweisgrenze vorliegen, liegt der Anteil dieser Elemente in den „Muffins“ der Probe K1\_721 dagegen um ein mehrfaches höher (Abbildung 4-35, EDS1+2).



Neben Hauptanteilen an Aluminium und Sauerstoff werden hier auch Nebenanteile an Schwefel, Natrium und Kalium nachgewiesen.



**Abbildung 4-35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs von Probe K1\_721**

**EDS1+2: Hauptanteile: Al, O**  
**Nebenanteile: S, Na, K**  
**Nachweisgrenze: Si, Cl**

Vergleicht man mittels semiquantitativer EDS-Analytik am Querbruch den in der Zwischenschicht liegenden Bereich der „Muffins“ mit dem erhabenen Bereich, so sind keine Unterschiede in der Elementzusammensetzung zu erkennen (Abbildung 4-35, EDS1+2).

Abbildung 4-36 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Proben K1\_721 und K1\_722. Neben Korund und Gips konnte bei Probe K1\_721 eine weitere kristalline Phase identifiziert werden. Die Einbeziehung der EDS-Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass die „Muffin“-förmigen Körper in der Zwischenschicht aus dieser Phase aufgebaut sind. Es handelt sich hierbei um Natronalunit (chemische Zusammensetzung:  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), einem Sulfat aus der Alunitgruppe. Natronalunit enthält Aluminium, welches wahrscheinlich zumindest teilweise aus der Zwischenschicht stammt. Die Bildungsbedingungen von Mineralen aus der Alunitgruppe werden im abschließenden Kapitel 4.3.5 ausführlich diskutiert.

Dass bei identischer Auslagerungszeit im selben Kraftwerk die hier beschriebenen großen Unterschiede im Alterungsverhalten auftreten, lässt sich am schlüssigsten durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Rauchgases während der beiden Auslagerungszeiträume erklären. Während der gesamten Auslagerungszeit der Probe K1\_722 lag der  $\text{SO}_2$ -Gehalt im Rauchgas konstant unter  $10 \text{ mg/Nm}^3$ . Während des ersten Tages der Auslage-

nung von Probe K1\_721 lag dieser Wert um bis zu zwei Größenordnungen höher, bevor er dann für die restliche Auslagerungszeit ebenfalls auf unter  $10 \text{ mg/Nm}^3$  abfiel (siehe Abbildung 4-27).

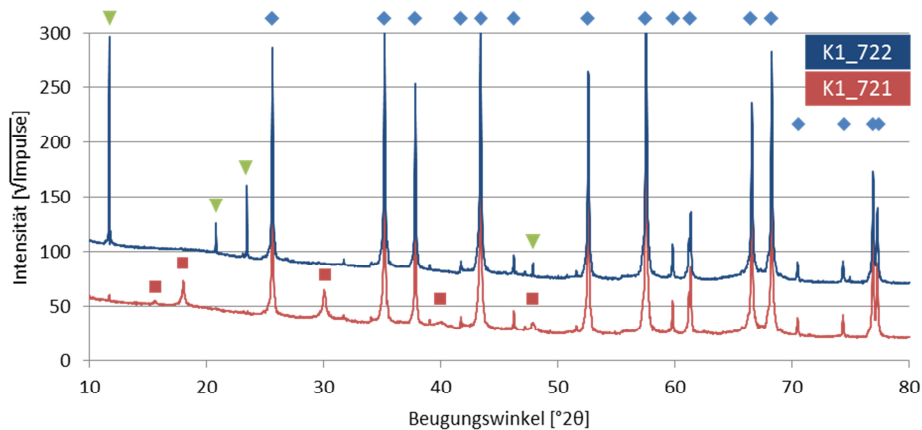


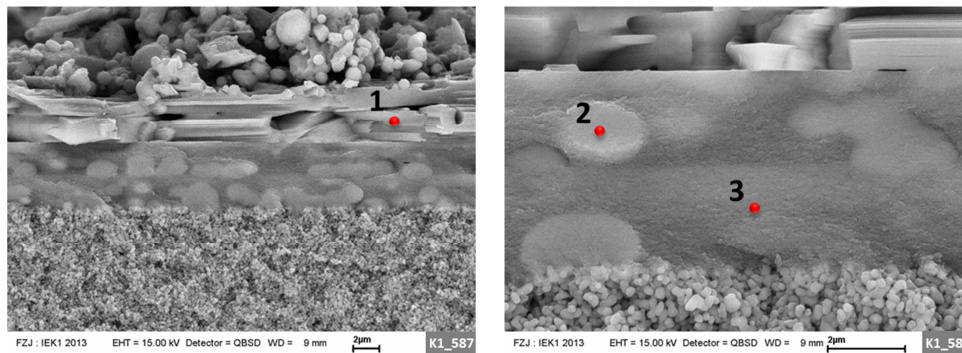
Abbildung 4-36: Röntgendiffraktogramme der Proben K1\_721 und K1\_722

- |                            |  |
|----------------------------|--|
| ◆ 00-046-1212 Korund       | $\text{Al}_2\text{O}_3$  |
| ▼ 00-033-0311 Gips         | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                |
| ■ 01-075-1685 Natronalunit | $\text{Na}_{0.58}\text{K}_{0.42}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ |

Abbildung 4-37 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs der ebenfalls nur mit einer  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht versehenen, jedoch in Karlsruhe ausgelagerten Probe K1\_587. Wie bei allen in Karlsruhe ausgelagerten Proben hat sich auch bei dieser Probe während der Auslagerung ein dicker Belag, bestehend aus Flugasche, ausgebildet. Dieser ist im oberen Bereich des linken Bildes zu erkennen. Zwischen der eher locker aufliegenden Flugasche und der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht ist eine dichte, stark texturierte, mehrere Mikrometer dicke Schicht zu erkennen. In dieser Schicht werden neben geringeren Mengen an Aluminium und Silizium im Wesentlichen Calcium, Schwefel und Sauerstoff nachgewiesen (Abbildung 4-37, EDS1), so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um eine direkt auf der Probenoberfläche gebildete Calciumsulfat-Schicht handelt.

In der Zwischenschicht selbst sind rundliche Strukturen zu erkennen, die eine höhere Dichte als die umgebende Zwischenschicht aufweisen. Sowohl im Bereich der rundlichen Strukturen als auch im Bereich der unverändert erscheinenden Zwischenschicht werden

neben Aluminium, Schwefel und Sauerstoff untergeordnet Natrium, Kalium, Magnesium und Chlor nachgewiesen (Abbildung 4-37, EDS2+3). Im Bereich der rundlichen Strukturen ist der Anteil an Schwefel, Natrium und Kalium jedoch deutlich höher als in den umgebenden Bereichen der Zwischenschicht. Um welche Phase es sich bei den rundlichen Strukturen handelt bleibt unklar. Den hier nachgewiesenen Elementen zufolge könnte es sich hier, wie bei der in Niederaußem ausgelagerten Probe K1\_721, um Natronalunit handeln.



**Abbildung 4-37:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs von Probe K1\_587.

EDS1: Ca, S, O, Al, Si

EDS2+3: Al, S, O, Na, K, Mg, Cl

an Position 2 deutlich mehr S, Na, und K als an Position 3

Die Röntgendiffraktogramme aller in Karlsruhe ausgelagerten Proben sind insgesamt wenig aussagekräftig im Hinblick auf Veränderungen der aufgetragenen Schichten. Aufgrund der in Karlsruhe weit weniger effektiven Entstaubung des Rauchgases bilden sich auf den ausgelagerten Membranen dicke Filterkuchen. Dies hat zur Folge, dass das röntgendiffraktometrisch analysierte Volumen im Wesentlichen im Filterkuchen liegt. Bei allen Proben, die im Rahmen von Reihe E in Karlsruhe ausgelagert wurden, werden neben Korund im Wesentlichen Gips und untergeordnet weitere Halbhydrat- und Anhydrit-Calciumsulfat-Modifikationen nachgewiesen.

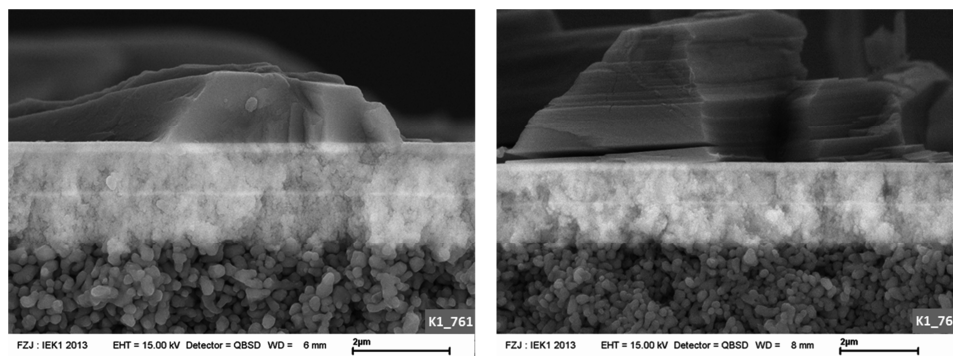
### **Proben mit 8YSZ-Zwischenschicht**

K1\_761, K1\_762 und K1\_763 (Kurzzeitauslagerungen, Reihen C, D und E): Abbildung 4-38 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs der Proben K1\_761 und K1\_763. In der Zwischenschicht selbst sind anhand der Aufnahmen keine Veränderungen



zu erkennen. Mit am Querbruch durchgeführten EDS-Analysen im Bereich der Zwischenschicht werden bei allen Proben neben Sauerstoff, Zirkonium und Yttrium untergeordnet Aluminium, Schwefel und Kalium nachgewiesen. Bei Probe K1\_761 zusätzlich Natrium, bei Probe K1\_762 zusätzlich Natrium, Magnesium und Calcium, bei Probe K1\_763 zusätzlich Magnesium.

Während bei den in Niederaußem ausgelagerten Proben nur vereinzelt auf der Oberfläche aufliegende bzw. aufgewachsene Kristalle und Partikel zu beobachten sind, ist auf der in Karlsruhe ausgelagerten Probe großflächig eine Schicht aufgewachsen. Dieses Phänomen wurde bereits bei der ebenfalls in Karlsruhe ausgelagerten Probe mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht beobachtet. EDS-Analysen zeigen, dass es sich dabei um Calciumsulfat-Modifikationen, den XRD-Ergebnissen zufolge überwiegend um Gips handelt.



**Abbildung 4-38:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Querbruchs von Probe K1\_761 (links) und K1\_763 (rechts).

An allen lediglich mit Zwischenschicht versehenen Proben wurden vor der Auslagerung Permporosimetriemessungen zur Bestimmung der Porengröße und der Helium-Permeanz durchgeführt. Da bei Probe K1\_721 die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht nach der Auslagerung offensichtlich zerstört war, wurde hier von einer Permporosimetriemessung nach der Auslagerung abgesehen. An der intakt erscheinenden Probe K1\_761 (8YSZ-ZS) dagegen wurde eine Messung nach der Auslagerung durchgeführt.

Vor der Auslagerung wies die Probe eine He-Trockengaspermeanz von  $5,54 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  auf. Dieser Wert ist vergleichbar mit den für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten üblichen Werten. Nach der Auslagerung wurde für die Trockengaspermeanz lediglich noch ein Wert von 0,12

$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  gemessen. Eine zuverlässige Bestimmung der Porengröße war aufgrund des geringen Gasflusses nicht mehr möglich.

### 4.3.3 Nachuntersuchung von Proben mit Silicaschicht

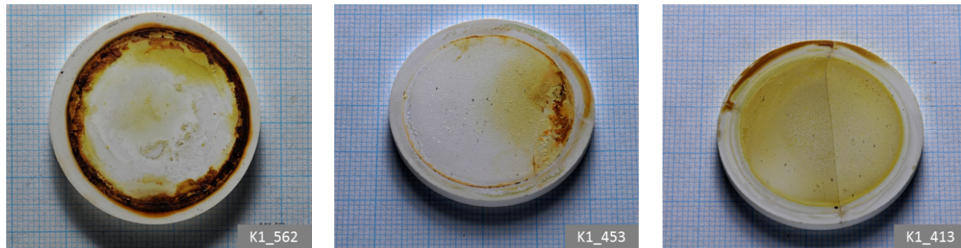
Im Folgenden wird mit der Diskussion der Ergebnisse der langzeitausgelagerten Proben, welche durch die Auslagerung stark degradiert sind, begonnen. Anschließend werden knapp die kurzzeitausgelagerten Proben besprochen, welche durch die Auslagerung deutlich weniger große Veränderungen erfahren haben.

*K1\_562, K1\_453 und K1\_413 (Langzeitauslagerungen, Reihen A und B):* Im Folgenden werden die mit einer Silicaschicht versehenen Proben der Auslagerungsreihen A und B miteinander verglichen. Die Proben unterschieden sich in der Art der Ausführung der Silicaschicht. Neben einer Probe mit einer mikroporösen,  $\text{CO}_2$ -gasdichten Silicaschicht (optimiert für  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ -Trennung) wurden zwei Proben mit poröser Silicaschicht, davon eine aminofunktionalisiert, ausgelagert. Aufbau und Bezeichnung der Proben sind in Tabelle 4-11 hinterlegt. Die Rauchgaszusammensetzung war während beider Auslagerungszeiträume vergleichbar (siehe Tabelle 4-7). Bei der mit der  $\text{CO}_2$ -gasdichten Silicaschicht versehenen Probe wurde während der Auslagerung die Permeatseite evakuiert.

**Tabelle 4-11: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Proben (Langzeitauslagerungen)**

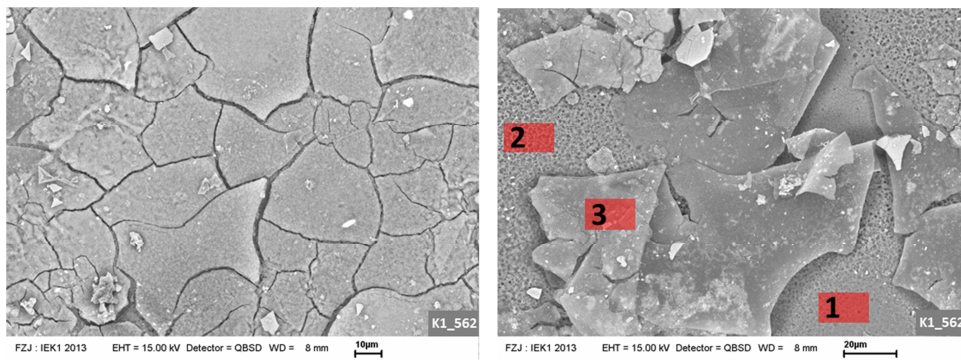
P r o b e n a u f b a u		P r o b e n b e z e i c h n u n g	
Zwischenschicht	Funktionsschicht	Reihe A	Reihe B
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mikroporös, $\text{CO}_2$ -gasdicht)	-	K1_453
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mesoporös)		K1_413
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mesoporös, aminofunkt.)	K1_562	

Abbildung 4-39 zeigt fotografische Aufnahmen der Proben nach deren Ausbau. Der bei Probe K1\_562 zu erkennende rostrote Rand ist auf die Ablagerung von Korrosionsprodukten des Probenhalters zurückzuführen. Um diese Querkontamination zu vermeiden, wurde für die Folgeversuche ein korrosionsbeständigerer Probenhalter eingesetzt. Alle Proben sind gelblich verfärbt, am deutlichsten die mit einer mesoporösen Silicaschicht versehenen Probe K1\_413.



**Abbildung 4-39: Fotografische Aufnahme der Proben K1\_562, K1\_453 und K1\_413 nach der Auslagerung.**

Im Folgenden werden für diese Proben typische Alterungserscheinungen vorgestellt. Die Proben werden nacheinander, beginnend mit K1\_562, besprochen. Abbildung 4-40 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_562.

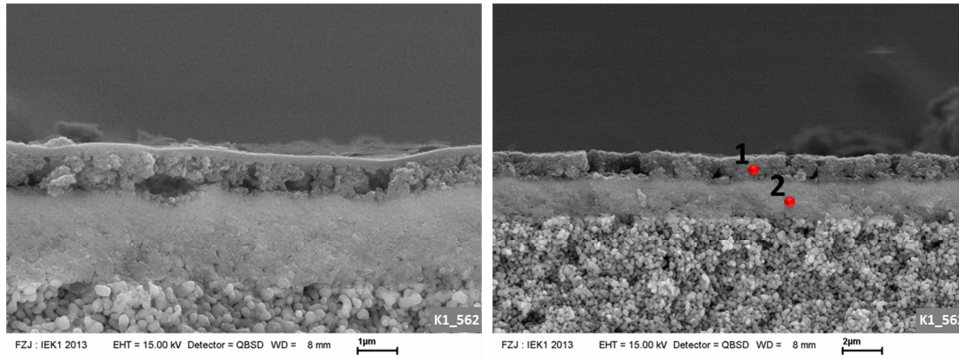


**Abbildung 4-40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_562.**

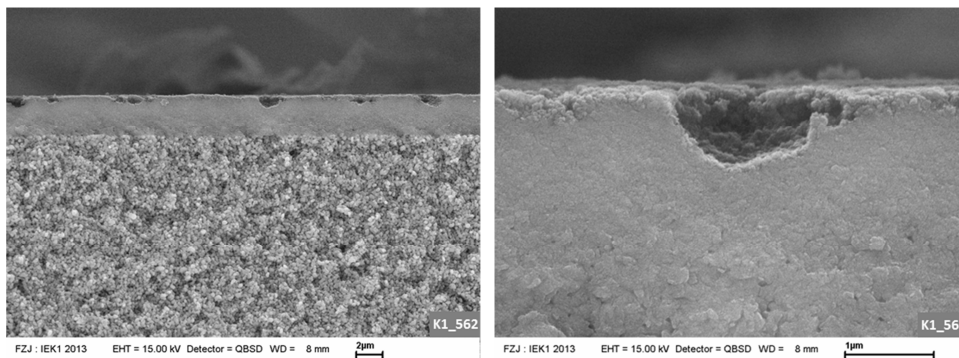
**EDS1, 2 und 3: Al, Si, S, Na, K, Fe, Cr, Cl, O**  
**an Position 3 deutlich mehr Si als an Position 1 und 2**

Die Probe weist eine stark rissige Oberfläche auf. Auf der Oberfläche der einzelnen, sich ablösenden Schüppchen ist häufig noch eine dünne, im Elektronenstrahl transparente Schicht zu erkennen. In solchen Bereichen (Abbildung 4-40, EDS3) wird deutlich mehr Silizium als in den angrenzenden Bereichen nachgewiesen. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei der transparenten Schicht um die Silicaschicht handeln muss. Neben Silizium werden Aluminium, Schwefel, Natrium, Kalium, Eisen, Chlor und Sauerstoff nachgewiesen. Dieselbe Elementzusammensetzung wird auch in Bereichen, in denen die Schüppchen bereits abgeblättert sind nachgewiesen (Abbildung 4-40, EDS1+2). Teils weisen die unter den Schüppchen zum Vorschein kommenden Bereiche starke Korrosionsspuren

auf, gut zu erkennen in Abbildung 4-40 (rechts) am linken sowie am oberen rechten Bildrand. Die Abbildung 4-41 und Abbildung 4-42 zeigen am Querbruch aufgenommene Bilder.



**Abbildung 4-41: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen am Querbruch von Probe K1\_562.**  
EDS1+2: Al, Si, S, Na, K, Fe, Cl, O

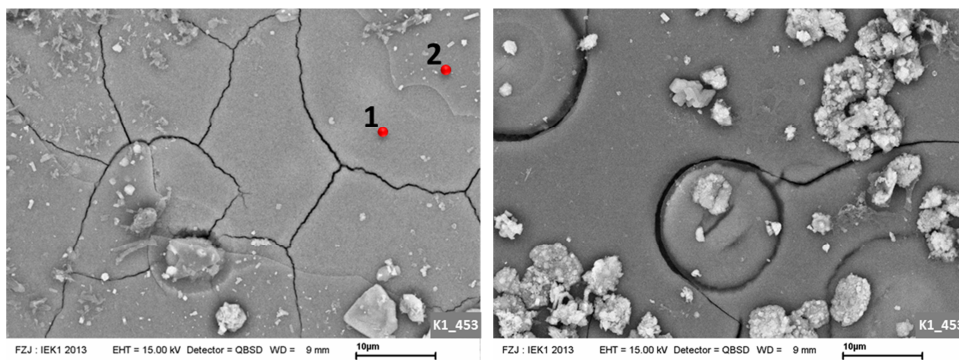


**Abbildung 4-42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen am Querbruch von Probe K1\_562.**

Bei der in Abbildung 4-41 (links) zu erkennenden dünnen, dichten Schicht auf der Oberfläche handelt es sich sehr wahrscheinlich um die Silicaschicht. Die sich unter dieser Schicht befindliche Zwischenschicht weist bereits starke Degradationserscheinungen auf. Der Angriff geht dabei von der Membranoberfläche bzw. von der Grenzfläche Silica/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus. Die Schicht scheint stark vergrößert und beginnt zu delaminieren. Abbildung 4-41 (rechts) zeigt ein ähnliches Bild, jedoch ist hier die Silicaschicht offensichtlich bereits abgeblättert. In Abbildung 4-42 sind Bereiche der Zwischenschicht gezeigt, die grübchen-

förmige Korrosionsspuren aufweisen, wie diese für weite Bereiche der Probenoberfläche charakteristisch sind. Röntgendiffraktometrisch werden, neben Korund Natronalunit und Jarosit-Natronjarosit nachgewiesen (siehe Abbildung 4-47).

Abbildung 4-43 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_453, der zweiten der drei langzeitausgelagerten Proben mit Silicaschicht. Hinsichtlich der Oberflächenmorphologie sind große Ähnlichkeiten zur oben besprochenen Probe K1\_562 zu erkennen. Auch hier sind zahlreiche Risse auf der Oberfläche auszumachen. Die Elementzusammensetzung entspricht mit Anteilen an Aluminium, Schwefel, Natrium, Kalium, Eisen und Sauerstoff (Abbildung 4-43, EDS1) im Wesentlichen der auch bei Probe K1\_562 nachgewiesenen Zusammensetzung. Ebenfalls sind auch hier noch Reste einer im Elektronenstrahl transparent erscheinenden Schicht zu erkennen, in deren Bereich zusätzlich Silizium (Abbildung 4-43, EDS2) nachgewiesen wird, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um Reste der Silicaschicht handelt. Die Degradation scheint insgesamt noch nicht so weit fortgeschritten zu sein wie bei Probe K1\_562, es sind keine Bereiche zu erkennen, in denen sich Teile der Zwischenschicht bereits komplett von der Oberfläche abgelöst hätten. Im Gegensatz zur Probe K1\_562 weist diese Probe runde Strukturen von meist etwa 10 Mikrometern Durchmesser auf, deren Ränder durch Risse gekennzeichnet sind. Teils scheint im Bereich dieser Strukturen die Zwischenschicht und die darüber liegende Silicaschicht nach oben gedrückt zu werden. Ansatzweise ist dies in Abbildung 4-43 zu erkennen. Deutlich besser lassen sich diese Strukturen im Querbruch erkennen und ihre Entstehung interpretieren (Abbildung 4-44).

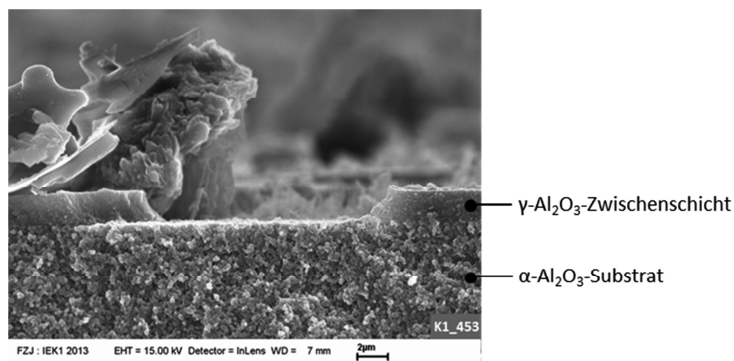


**Abbildung 4-43:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_453.

EDS1: Al, S, Na, K, Fe, O

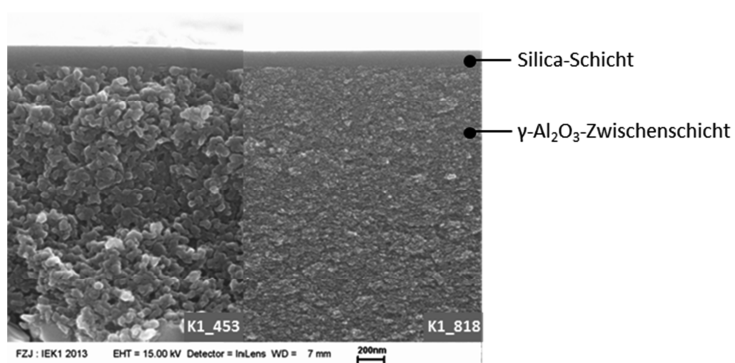
EDS2: Al, Si, S, Na, K, Fe, O

Die Aufnahmen deuten darauf hin, dass es in der Zwischenschicht bzw. an der Grenzfläche zwischen Substrat und Zwischenschicht, zu einem Wachstum von Kristallen kommt, welche die darüber liegenden Schichten nach oben drücken und die Membran so zerstören. Röntgendiffraktometrisch werden auch bei dieser Probe neben Korund und Gips Natronalunit und Jarosit-Natronjarosit nachgewiesen (siehe Abbildung 4-47).



**Abbildung 4-44:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen am Querbruch von Probe K1\_453.

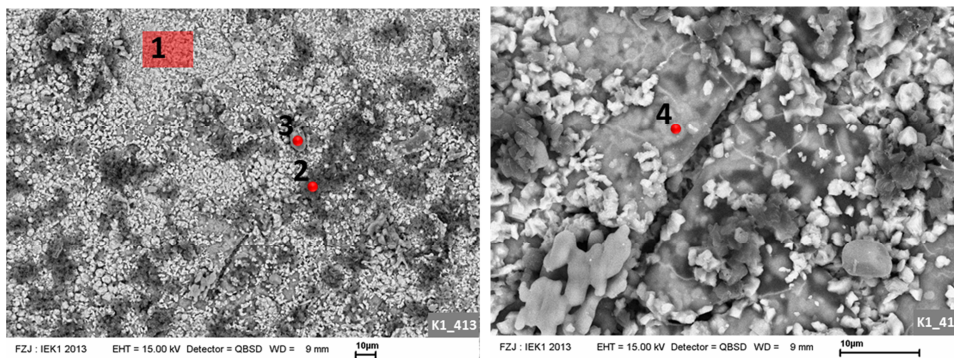
Wie bei Probe K1\_562 ist auch bei Probe K1\_453 eine starke Vergrößerung der Zwischenschicht zu erkennen. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 4-45. Hier ist eine Aufnahme der ausgelagerten Probe K1\_453 einer Aufnahme einer nicht ausgelagerten Probe gegenübergestellt. Entgegen der übrigen hier gezeigten Aufnahmen wurden diese Aufnahmen mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen, da dieser die Details besser auflöst.



**Abbildung 4-45:** Gegenüberstellung rastererlektronenmikroskopischer Aufnahmen vom Querbruch der ausgelagerten Probe K1\_453 und der nicht ausgelagerten Probe K1\_818.



Abbildung 4-46 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_413. Wie auch bei der mit dieser Probe zusammen ausgelagerten Probe K1\_564 ist auch hier die Oberfläche dicht mit kleinen Partikeln bedeckt, was die Interpretation der Bilder erschwert. Bei den Partikeln handelt es sich, betrachtet man die Ergebnisse der EDS-Analyse (Abbildung 4-46, EDS1) und der Röntgendiffraktometrie (Abbildung 4-47) zusammen, sehr wahrscheinlich, wie bei Probe K1\_413, um Jarosit-Natronjarosit. Zudem wurde Natronalunit nachgewiesen.



**Abbildung 4-46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von Probe K1\_413.**

**EDS1:** S, Fe, O, Al, Na, K, K, Ca, Cr

**EDS2:** S, Fe, O, Al, Si Na, K, K, Ca, Cr, Cl

**EDS3:** Ca, S, O, Al, Si, Fe

**EDS4:** Fe, O, Al, Si Na, K, K, Ca, Cr, Cl

Abbildung 4-47 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Proben K1\_413, K1\_562 und K1\_453. Die Diffraktogramme konnten vollständig aufgeklärt werden. Neben Gips und Korund wird bei allen Proben Jarosit-Natronjarosit und Natronalunit nachgewiesen, beides Minerale, die der Alunitgruppe zugerechnet werden. Somit wurde bei allen langzeitausgelagerten Proben, die wenigstens noch Reste einer Zwischenschicht aufwiesen, Natronalunit nachgewiesen. Insbesondere beim Natronalunit scheint es sich um ein Umwandlungsprodukt der Zwischenschicht zu handeln. Unterstützt wird diese These auch durch die Tatsache, dass bei der mit der Probe K1\_562 zusammen ausgelagerten Probe K1\_564, welche nach der Auslagerung keine Zwischenschicht mehr aufweist, als einziger der langzeitausgelagerten Proben kein Natronalunit nachzuweisen ist (siehe Abbildung 4-32).

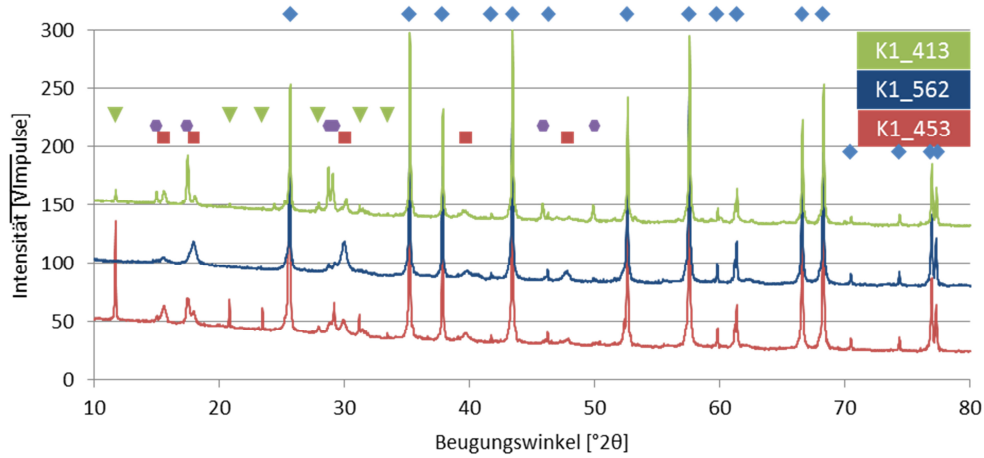


Abbildung 4-47: Röntgendiffraktogramme der Probe K1\_413, K1\_562 und K1\_453.

◆ 00-046-1212 Korund	$\text{Al}_2\text{O}_3$
▼ 00-033-0311 Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
● 01-076-7598 Jarosit-Natronjarosit	$\text{Na}_{0,46}\text{K}_{0,52}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
■ 01-075-1685 Natronalunit	$\text{Na}_{0,58}\text{K}_{0,42}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

K1\_412, K1\_563, K1\_724, K1\_725 K1\_729, K1\_750 und K1\_764 (Kurzzeitauslagerungen, Reihen C, D und E): Im Folgenden werden knapp die Ergebnisse der mit Silicaschicht versehenen, kurzzeitausgelagerten Proben vorgestellt. Anders als die Proben ohne Silicaschicht, die mit diesen Proben zusammen ausgelagert wurden, weisen diese Proben keine im Rasterelektronenmikroskop erkennbare Degradation der aufgetragenen Membranschichten auf. Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Proben sind in Tabelle 4-12 hinterlegt.

Tabelle 4-12: Aufbau und Bezeichnung der ausgelagerten Proben (Kurzzeitauslagerung)

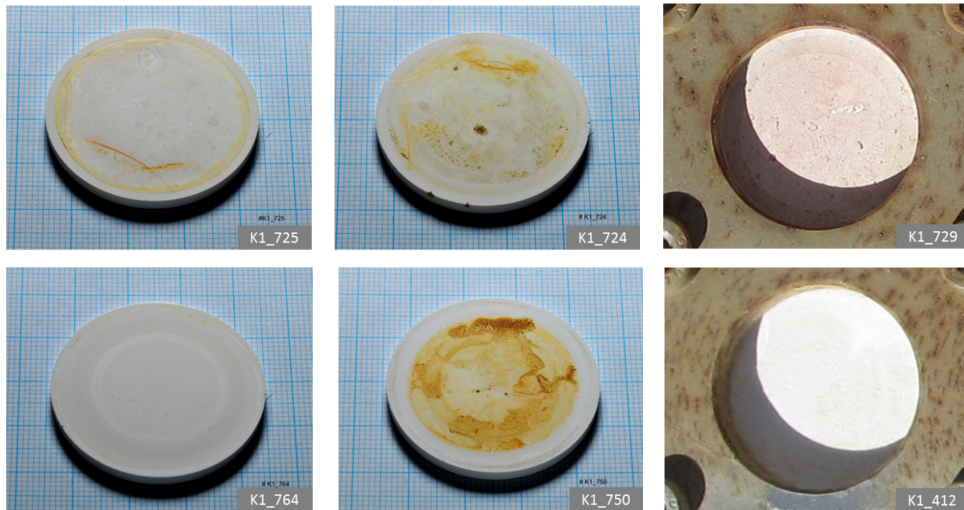
P r o b e n a u f b a u		P r o b e n b e z e i c h n u n g		
Zwischenschicht	Funktionsschicht	Reihe C	Reihe D	Reihe E*
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mikroporös, $\text{CO}_2$ -gasdicht)	K1_725	K1_724	K1_729
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mesoporös, aminofunkt.)	K1_764	K1_750	K1_412

\*Die Proben der Reihe E wurden in Karlsruhe ausgelagert

Abbildung 4-48 zeigt fotografische Aufnahmen der Proben nach der Auslagerung. Wie bei den bereits vorgestellten Proben sind auch hier die in Niederaußem ausgelagerten Proben



teils gelblich verfärbt. Die in Karlsruhe ausgelagerten Proben weisen einen beigen, vergleichsweise dicken Filterkuchen auf.

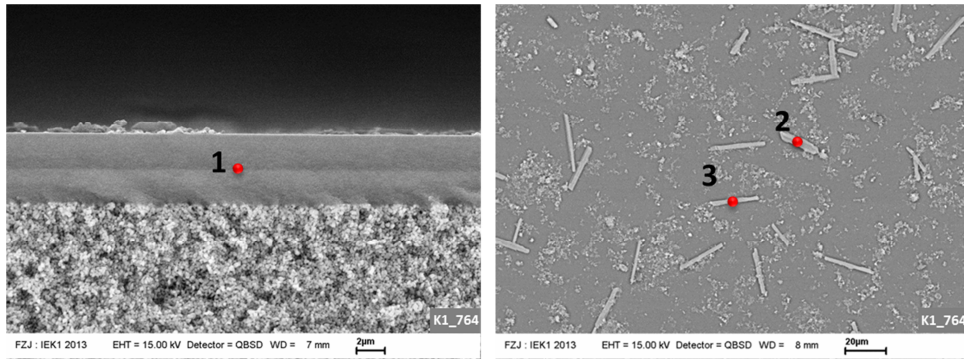


**Abbildung 4-48: Fotografische Aufnahme der Proben K1\_725, K1\_724, K1\_729, K1\_764, K1\_750 und K1\_412 nach der Auslagerung. Die Aufnahmen der in Karlsruhe ausgelagerten Proben entstanden noch während die Proben in den Probenhalter eingebaut waren.**

Stellvertretend für alle kurzzeitausgelagerten Proben mit Silica-Funktionsschicht sind in Abbildung 4-49 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der im Rahmen von Reihe C in Niederaußem ausgelagerten Probe mit aminmodifizierter Silicaschicht (K1\_764) gezeigt. Anders als die zusammen mit dieser Probe ausgelagerten Probe K1\_721 ohne Silicafunktionsschicht (detaillierte Analyse in Kapitel 4.3.2) weist diese, und alle weiteren kurzzeitausgelagerten Proben mit Silicaschicht, keine auf den ersten Blick erkennbaren Veränderungen der aufgetragenen Schichten auf.

Auf der Oberfläche der Proben der Versuchsreihen C und D liegen Partikel auf, von denen die größeren meist gut ausgebildete Kristallflächen zeigen. Zwischen den Partikeln ist die eigentliche Membranoberfläche noch gut zu erkennen. Den EDS- und XRD-Analysen zufolge handelt es sich bei den Partikeln überwiegend um Gips und weitere Calciumsulfat-Modifikationen. Zudem wurden vereinzelt weitere Minerale aus der Klasse der Sulfate nachgewiesen. Die in Karlsruhe ausgelagerten Proben der Reihe E sind über weite Strecken

dicht mit aufgewachsenem Gips und weiteren Calciumsulfat-Modifikationen sowie Flugasche bedeckt.



**Abbildung 4-49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an Querbruch (links) und Oberfläche (rechts) der Proben K1\_764.**

EDS1: Al, O, Si, S, Na, K, Cl

EDS2: Al, Si, S, K, Ca, O

EDS3: Al, Si, S, Ca, O, K, Cl

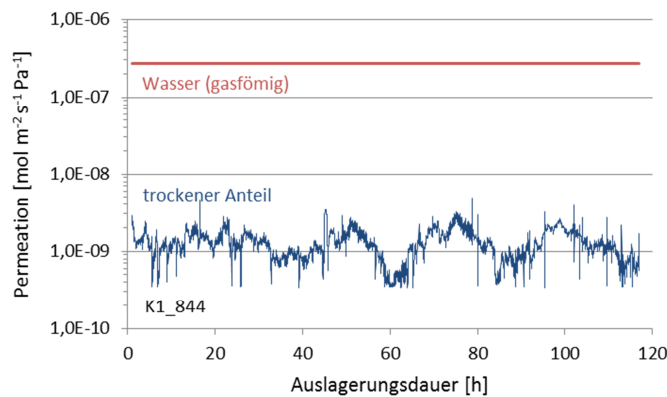
Abgesehen von sehr vereinzelt auftretenden Rissen scheint die Silicaschicht bei allen Proben intakt zu sein. Bei den Rissen bleibt zudem unklar, ob diese tatsächlich ursächlich mit der Auslagerung zusammenhängen. Auch die Zwischenschicht scheint hinsichtlich der Mikrostruktur unverändert. EDS-Messungen im Bereich der Zwischenschicht belegen jedoch, dass bei allen Proben neben Aluminium und Sauerstoff immer auch Schwefel und Silizium, häufig auch Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlor vorhanden ist. Bei keiner dieser Proben wird mittels Röntgenbeugung Natronalunit nachgewiesen.

### 4.3.4 Permeationsverhalten aminofunktionalisierter Silica-Membranen

Abschließend wurde das Permeationsverhalten aminofunktionalisierter Silica-Membranen im Rauchgasstrom des Kraftwerks Niederaußern untersucht. Die Membranen wurden hierzu an den Positionen 1 und 2 des in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Probenhalters eingebaut, die das Anlegen eines Unterdrucks auf der Permeatseite erlauben. Hinter der Membran wurde während des Versuchs Wasser aus dem Permeat auskondensiert und gesammelt. Der Massenfluss der trockenen Gasbestandteile wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Die Versuche fanden bei Betrieb der REAplus statt, so dass die Membranen verhältnismäßig milden Bedingungen ausgesetzt waren. In Abbildung 4-50 sind beispielhaft

die Ergebnisse der Membran K1\_844, an der zuvor bereits Permeationsversuche im Labor durchgeführt wurden, dargestellt. Für den Graphen wurde aus dem angefallenen Kondensatvolumen eine über den gesamten Versuchszeitraum gemittelte Permeation für Wasser (gasförmig) berechnet. Zudem wird die Permeation der trockenen Gasbestandteile gezeigt.

Die Permeation der trockenen Gasbestandteile liegt in derselben Größenordnung wie bei den im Labor durchgeführten Einzelgas-Permeationsmessungen mit Kohlenstoffdioxid und Stickstoff (siehe Abbildung 4-22). Als wichtigstes Ergebnis dieses Versuchs ist die hohe Permeation von Wasser, die um etwa zwei Größenordnungen über der Permeation der trockenen Gasbestandteile liegt, zu werten.



**Abbildung 4-50:**  
Permeation des feuchten und trockenen Anteils des Permeats.

Die hohe Permeation von Wasser könnte zum Teil auf die Anwesenheit der Aminogruppen in der Silica-Membran zurückführen sein da diese, aufgrund ihrer polaren Natur, auch die Affinität der Membran für Wasser erhöhen<sup>[13]</sup>.

Für eine GC-Analyse der Zusammensetzung des Permeats waren die erzielten Massenströme durch die Membran zu gering.

#### 4.3.5 Zusammenfassung, Bewertung und Schlussfolgerungen

Durch die Nachuntersuchung der ausgelagerten Proben konnten im Wesentlichen drei für den dauerhaften Einsatz im Rauchgas kritische Effekte identifiziert werden:

- Ausbildung eines Filterkuchens bzw. einer Deckschicht aus Flugasche und Gips.
- Eine innere Verblockung der Poren der Zwischenschicht.

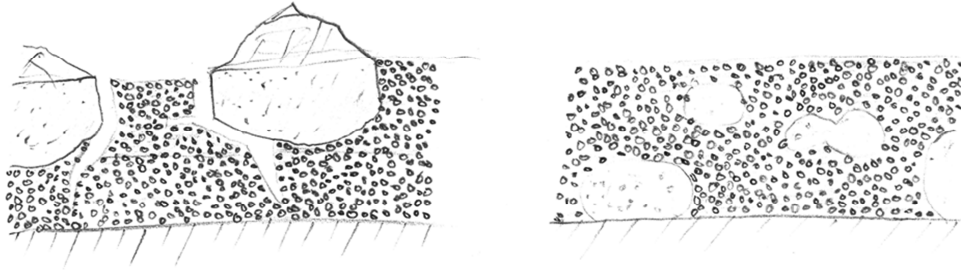
- Korrosion der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht verbunden mit einer Phasenumwandlung.

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse nochmals kurz zusammengefasst, bevor eine Diskussion über die Ursachen der beobachteten Veränderungen stattfindet. Zum Abschluss wird auf die Bedeutung der beobachteten Veränderungen im Hinblick auf einen langfristigen Einsatz der gewählten Materialien an der Testposition eingegangen.

### **Proben mit $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht ohne mikroporöse Funktionsschicht**

Die Zerstörung der frei zugänglichen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht schreitet deutlich schneller voran als bei Proben mit zusätzlicher Silica-Schicht. Eine Langzeitauslagerung (640 Stunden, Reihe A, Niederaußem) führte zu einer rückstandslosen Zerstörung der Zwischenschicht. Die Konzentration an  $\text{SO}_2$  im Rauchgas betrug während dieses Auslagerungszeitraums im Mittel  $247 \text{ mg/Bm}^3$ . Drei Kurzeitauslagerungen (ca. 100 Stunden, Reihen C und D in Niederaußem, Reihe E in Karlsruhe) führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Die Probe der Reihe C weist eine deutlich erkennbare Phasenumwandlung in der Zwischenschicht auf. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rauchgas lag hier während der ersten 24 Stunden im Mittel bei  $374 \text{ mg/Bm}^3$  und fiel für die restliche Versuchsdauer auf unter  $10 \text{ mg/Bm}^3$  ab. Bei der Probe der Reihe D lassen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Veränderungen in der Zwischenschicht erkennen. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Rauchgas lag während der gesamten Auslagerungsdauer konstant unter  $10 \text{ mg/Bm}^3$ . Die Probe der Reihe E weist ebenfalls Anzeichen einer Phasenumwandlung in der Zwischenschicht auf. Hier lag die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Mittel bei etwa  $200 \text{ mg/Bm}^3$ .

Die durch die Reaktion des Rauchgases bzw. des Rauchgaskondensats mit der Zwischenschicht hervorgerufenen Veränderungen der Proben der Reihen C und E sind schematisch in Abbildung 4-51 dargestellt. Bei der im Rahmen von Reihe C in Niederaußem ausgelagerten Probe bildet die neue Phase, wie in Abbildung 4-51 skizziert, Muffin-förmige, wenige Mikrometer großen Strukturen, deren oberster Bereich aus der Zwischenschicht herausragt. Diese Strukturen sind zudem der Ausgangspunkt für Risse. Bei der in Karlsruhe ausgelagerten Probe der Reihe E beschränkt sich das Wachstum der neuen Phase auf die Zwischenschicht selbst. Die neue Phase kann im Fall der in Niederaußem ausgelagerten Probe mittels der Methodenkombination REM/EDS und XRD als Natronalunit ( $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) identifiziert werden.



**Abbildung 4-51:** Schematische Zeichnung der für 100 h in Niederaußem (links) und Karlsruhe (rechts) ausgelagerten Proben der Reihen C und E mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht.

Im Fall der in Karlsruhe ausgelagerten Probe verhindert ein dick ausgebildeter Filterkuchen die Analyse des Phasenbestands der Zwischenschicht mittels XRD, weshalb nicht abschließend geklärt werden kann, ob es sich hier ebenfalls um Natron-Alunit handelt. Die mittels REM/EDS bestimmte Elementzusammensetzung lässt dies jedoch als wahrscheinlich erscheinen.

Bei allen kurzzeitausgelagerten Proben (Reihen C, D und E) wurde auch in unverändert erscheinenden Bereichen der Zwischenschicht mittels EDS neben Aluminium und Sauerstoff auch Schwefel, Natrium, Kalium und Chlor nachgewiesen. Bei den in Niederaußem ausgelagerten Proben zudem Silizium, in Karlsruhe Magnesium (siehe auch Tabelle 4-13).

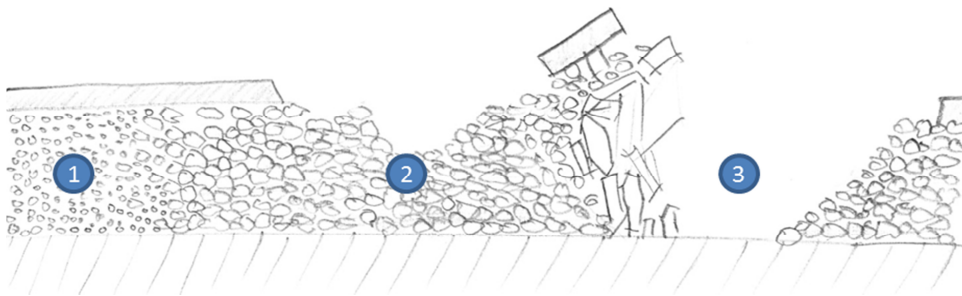
#### **Proben mit 8YSZ-Zwischenschicht ohne mikroporöse Funktionsschicht**

Es wurden nur Kurzzeitauslagerungen (ca. 100 Stunden, Reihen C und D in Niederaußem, Reihe E in Karlsruhe) durchgeführt. Die Zwischenschichten weisen keine in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erkennenden Veränderungen auf. Die Helium-Permeation der im Rahmen von Reihe C ausgelagerten Probe wurde vor und nach der Auslagerung gemessen. Nach der Auslagerung lag die Permeation nur noch bei etwa 2 Prozent des vor der Auslagerung gemessenen Werts. Bei allen kurzzeitausgelagerten Proben wurde in der Zwischenschicht mittels EDS neben Zirkonium, Yttrium und Sauerstoff auch Schwefel und Kalium nachgewiesen. Teils zusätzlich weitere Elemente wie Natrium, Magnesium und Calcium (siehe auch Tabelle 4-13).

#### **Proben mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und mikroporöser Funktionsschicht**

Nach Langzeitauslagerung (640/970 Stunden, Reihe A/B, Niederaußem) weisen die Proben, im Gegensatz zur Probe ohne zusätzlicher Silicaschicht, noch Reste einer Beschichtung auf.

Die Zerstörung der Membran scheint unter der Silicaschicht mit der Korrosion der Zwischenschicht, ausgehend von der Grenzfläche  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zu beginnen. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration lag während der Auslagerung bei 247/167 (Reihe A/B)  $\text{mg/Bm}^3$ . Sowohl bei der mit einer dichten als auch bei der mit einer aminmodifizierten Silicaschicht versehenen Probe sind vergleichbare Schadensbilder zu erkennen. Die beobachteten Schadensbilder sind in Abbildung 4-52 skizziert.



**Abbildung 4-52:** Schematische Zeichnung der für 640 bzw. 970 h in Niederaußem ausgelagerten Proben mit Silicafunktionsschicht. (1) Ausgangszustand (2) Schädigungsmechanismus I (3) Schädigungsmechanismus II

Der Bereich 1 soll den Zustand vor der Auslagerung darstellen. Bei den ausgelagerten Proben ist eine deutliche Vergröberung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht zu erkennen (Bereich 2). Dies trifft auch für Bereiche zu, an denen noch eine Silicaschicht vorhanden ist. Insbesondere direkt unter der Silicaschicht sind häufig bereits größere Poren zu erkennen. Über weite Bereiche fehlt die Silicaschicht. Die Zwischenschicht weist hier, sofern noch vorhanden, eine stark korrodierte Oberfläche mit zum Teil tiefen Gruben auf. Neben Aluminium und Sauerstoff werden hier auch Schwefel, Natrium, Kalium und Eisen, teils auch Chrom und Chlor nachgewiesen. Beobachtet wurde auch ein Kristallwachstum, ausgehend von der Grenzfläche Substrat/Zwischenschicht oder von der Zwischenschicht selbst. Durch das Kristallwachstum werden darüber liegende Schichten nach oben abgehoben (Bereich 3). Bei allen Proben wurde Natron-Alunit und Jarosit-Natronjarosit nachgewiesen.

Bei allen kurzzeitausgelagerten Proben, konnten keine signifikanten Veränderungen der Mikrostruktur beobachtet werden. In der Zwischenschicht werden mittels EDS neben Aluminium und Sauerstoff auch Schwefel, teils auch Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium und Chlor nachgewiesen (siehe auch Tabelle 4-13).

Tabelle 4-13 zeigt die mittels EDS in den Zwischenschichten nachgewiesenen Elemente der für 100 Stunden ausgelagerten Proben nochmals in der Übersicht. Diese Zusammenstellung soll verdeutlichen, dass, auch wenn rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen noch keine Veränderungen der Mikrostruktur erkennen lassen, Veränderungen in der Zwischenschicht durch die Silica-Topschicht nur verlangsamt werden. Die für die Veränderung verantwortlichen Elemente gelangen, entweder durch die Silicaschicht selbst oder durch bei der Herstellung eingebrachte Defekte, dennoch in die Zwischenschicht.

**Tabelle 4-13: Mittels EDS nachgewiesene Elemente in der Zwischenschicht, (Reihen C, D und E, Auslagerungsdauer 100 h)**

<b>Probenaufbau</b>		<b>Elementzusammensetzung</b>		
<b>Zwischenschicht</b>	<b>Funktionsschicht</b>	<b>Reihe C</b>	<b>Reihe D</b>	<b>Reihe E</b>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	Al, Si, S, Na, K, Cl, O	Al, Si, S, Na, K, Cl, O	Al, S, Na, K, Mg, Cl, O
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mikroporös, $\text{CO}_2$ -gasdicht)	Al, Si, S, Na, K, O	Al, Si, S, O	Al, Si, S, Mg, Ca, Cl, O
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ (mesoporös, aminofunkt.)	Al, Si, S, Na, K, Cl, O	Al, Si, S, Na, K, Cl, O	Al, Si, S, Na, K, Mg, Cl, O
8YSZ	-	Zr, Y, Al, S, Na, K, O	Zr, Y, Al, S, Na, K, Mg, Ca, O	Zr, Y, Al, S, K, Mg, O

Obschon häufig als Werkstoff zur Herstellung mesoporöser keramischer Membranen eingesetzt, gibt es erstaunlich wenig Literatur, die sich mit der Stabilität von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Membranen unter Anwendungsbedingungen auseinandersetzt. Insbesondere für die hier vorliegende Arbeit relevante Studien, die sich mit der Membranalterung im Rauchgas oder unter vergleichbaren Bedingungen beschäftigen, fehlen. Bekannt ist, dass sich  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , im Gegensatz zum wasser-, säure- und basenunlöslichen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , in starken Säuren und Laugen löst<sup>[142]</sup>. Van Gestel et al. konnten zeigen, dass der Einsatz von mesoporösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranen in wässrigen Medien auf einen pH-Wertbereich von 3-10 beschränkt ist<sup>[143, 144]</sup>, da außerhalb dieses Bereichs die Membran stark korrodiert. Schaep et al.<sup>[145]</sup> kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranen bei pH-Werten von zwei und darunter nicht eingesetzt werden können. Aus diesem Grund hat dieser Membrantyp keine Anwendung in der Flüssigfiltration gefunden<sup>[146]</sup>. Eingesetzt werden  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membranen dagegen im Bereich der Pervaporation. Hier wird diese beispielsweise als Zwischenschicht für von Castricum et al.<sup>[147]</sup> entwickelt hybrid anorganisch-organische Silica-Membran

verwendet. Zur Entwässerung von organischen Lösemitteln wird diese unter dem Namen HybSi® bereits kommerziell vermarktet. Diesen Membranen wird von ihren Entwicklern eine exzellente Beständigkeit unter hydrothermalen (bis mindestens 150°C) sowie sauren Bedingungen (bis pH 2) attestiert<sup>[147, 148]</sup>. Die Aussagen beziehen sich auf die Funktionsfähigkeit des gesamten, aus Substrat, Zwischenschicht und Funktionsschicht bestehenden Membransystems. Zu eventuellen Veränderungen an der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Zwischenschicht werden keine Aussagen getroffen.

Aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche und thermischen Beständigkeit findet  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  auch Verwendung jenseits des Einsatzes als Membranwerkstoff. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass Studien vorliegen, die auch Rückschlüsse auf die im Kraftwerk beobachteten Alterungsphänomene von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membranen zulassen. Im Kraftwerk kommen die Membranen in Kontakt mit Wasser. Im Fall des Kraftwerks Niederaußem und seinem mit Wasser gesättigten Rauchgas ist Wasser im Rauchgaskanal allgegenwärtig, einzelne Tropfen gelangen auch auf die Membranoberfläche. In Karlsruhe, wo das Rauchgas eine relative Feuchte von etwa 60 % aufweist, kommt es zur kapillaren Kondensation von Wasser in den Poren von Zwischen- und Funktionsschicht. Dies kann aus der Kelvingleichung abgeleitet werden: Bei der im Rauchgas herrschenden Feuchte und Temperatur liegt der Radius  $r_K$ , bis zu dem Kapillarkondensation auftritt, bei 0,8 nm. In Niederaußem ergaben Messungen des pH-Werts des Rauchgaskondensats Werte zwischen 4,0 und 6,6. In Karlsruhe wurden Werte zwischen 3,7 und 4,4 gemessen. Dass die Stabilität von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Kontakt mit Wasser, selbst im neutralen Bereich, nicht als selbstverständlich angesehen werden sollte, zeigen thermodynamische Berechnungen. Im binären System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  sind bei Atmosphärendruck und mäßigen Temperaturen die Oxid-Hydroxid Phase Böhmit ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) oder eine der Hydroxid-Modifikationen Gibbsite und Bayerit (beide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) die stabilen Phasen<sup>[149, 150]</sup>. Abbildung 4-53 zeigt ein Phasendiagramm des binären Systems  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[151]</sup>.

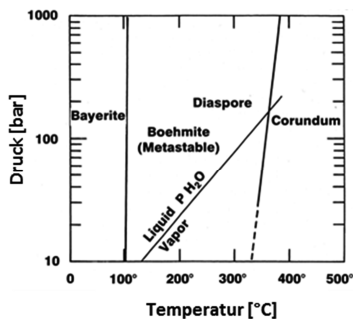


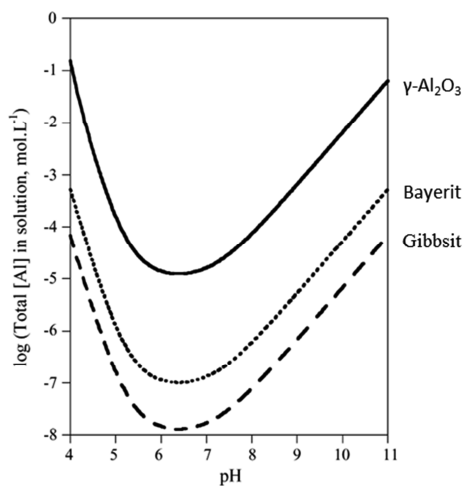
Abbildung 4-53:  
Phasendiagramm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (modifiziert nach [151])



Häufig wird  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Modelloxid in Sorptionsexperimenten eingesetzt, beispielsweise zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Metalloxiden in wässrigen Lösungen. Von industriellem Interesse ist der Einsatz von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  im Bereich der heterogenen Katalyse als Katalysator und Katalysatorträger<sup>[152]</sup>. Von besonderem Belang für die beiden hier genannten Anwendungsbereiche ist die Oberflächenchemie, insbesondere auch an der Oxid/Wassergrenzfläche, da die Ausbildung von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche sowie eine Hydratation der Oberfläche, beispielsweise durch Ausbildung einer Hydroxidschicht, einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität der Oberfläche haben. Dient  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Katalysatorträger, so wird die als Katalysator wirksame aktive Komponente meist aus einer wässrigen Lösung auf der Trägeroberfläche abgeschieden. Je nach gewünschter aktiver Komponente werden verschiedene Prekursoren eingesetzt. Diese Prekursoren beeinflussen den pH-Wert der Lösung, der dabei vom sauren bis in den basischen Bereich reicht<sup>[150]</sup>. Vor diesem Hintergrund gibt es eine Reihe von Untersuchungen, die sich mit den Vorgängen an der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Wasser-Grenzfläche auseinandersetzen. Im Folgenden werden für diese Arbeit relevante Ergebnisse verschiedener Studien vorgestellt und in Bezug zu den beobachteten Alterungsphänomenen gesetzt.

In mehreren Studien<sup>[153-155]</sup> konnte in Suspensionen von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Wasser bei Raumtemperatur die Bildung der Aluminiumhydroxid-Modifikation Bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) nachgewiesen werden. Dyer et al.<sup>[153]</sup> zeigten zudem, dass diese Reaktion eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist: In einer für zehn Tage bei 60°C gealterten Suspension konnte bereits eine größere Menge Bayerit nachgewiesen werden, als in einer Suspension die für vier Monate bei Raumtemperatur gealtert wurde. Alle Studien kommen zu dem Schluss, dass eine oberflächliche Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Bayerit stattgefunden haben muss. Lefèvre et al.<sup>[149]</sup> zeigten später, dass der Ausbildung einer oberflächlichen Bayeritschicht die Bildung einer amorphen Phase vorausgeht. Den frühen Studien gemein ist, dass ihre Autoren davon ausgehen, dass die oberflächliche Umwandlung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Ausbildung einer stabilen Bayerit-Oberfläche führt und sich somit ein stabiler Zustand bezüglich der Bayerit-Bildung einstellt. Neuere Untersuchungen<sup>[149, 150]</sup> widerlegen diese Annahme und zeigen, dass die Bildung von Aluminiumhydroxiden in den Suspensionen nicht auf die Oberfläche der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel beschränkt ist. Neben der oberflächlichen Ausbildung einer Hydroxidschicht durch Hydrolyse von Al-O-Bindungen geht  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in wässrigen Medien kontinuierlich in Lösung. Aus der in der Folge entstehenden übersättigten Lösung fallen Aluminiumhydroxide aus, die kontinuierlich weiterwachsen. Carrier et al.<sup>[150]</sup> untersuchten die Stabilität  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert der Suspension. Dazu wurden Versuche bei

Raumtemperatur bei pH-Werten zwischen vier und elf durchgeführt. Die Instabilität von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Bezug auf die Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Lösungen verdeutlicht Abbildung 4-54. Dargestellt sind die von Carrier et al.<sup>[150]</sup> berechneten Löslichkeitskurven von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und den Hydroxid-Modifikationen Bayerit und Gibbsit.



**Abbildung 4-54:**  
Berechnete Löslichkeitskurven für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie den beiden Aluminiumhydroxid-Modifikationen Bayerit und Gibbsit (modifiziert nach [150]).

Die Wasserlöslichkeit hängt stark vom pH-Wert ab. Während ihre Löslichkeit bei intermediären pH-Werten gering ist, steigt sie im sauren und basischen Bereich schnell an. Die Löslichkeit von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dabei signifikant höher als die Löslichkeit der Hydroxide. Zudem wurde gezeigt, dass sich die an sich über den gesamten pH-Bereich thermodynamisch stabilere Aluminiumhydroxid-Modifikation Gibbsit nur in saurer Umgebung bildet, im neutralen und basischen Bereich bildet sich dagegen Bayerit. Ältere experimentelle Studien<sup>[156, 157]</sup>, die sich mit den Bildungsbedingungen von Aluminiumhydroxiden beschäftigen, zeigten bereits, dass der pH-Wert Einfluss darauf hat, welche der Aluminiumhydroxid-Modifikationen sich als Endprodukt ausbildet; Gibbsit tendenziell eher in saurer, Bayerit eher in neutraler und basischer Umgebung. Aus den steilen Kurvenverläufen lässt sich zudem ableiten, dass bereits kleine Änderungen des pH-Werts beträchtliche Übersättigungen hervorrufen, was zu schneller Ausfällung von Kolloiden mit niedrigerer kristalliner Ordnung führt<sup>[158]</sup>.

Bei den im Kraftwerk ausgelagerten Proben wurden weder Bayerit noch Gibbsit nachgewiesen. Bisher haben wir jedoch auch lediglich das binäre System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet. Die Situation im Kraftwerk stellt sich wesentlich komplexer dar. Im Rauchgas-

kondensat lassen sich eine vergleichsweise hohe Sulfatkonzentration sowie weitere Elemente wie Natrium und Kalium nachweisen. So konnte in der Nachuntersuchung Natronalunit, ein Aluminiumsulfat, als Umwandlungsprodukt der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht identifiziert werden. Bei Natronalunit handelt es sich um ein Aluminiumsulfat, welches der Alunit-Gruppe zugeordnet wird<sup>[159]</sup>. Es ist ein Mischkristall mit den Endgliedern Alunit ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) und Natronalunit ( $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Dem Handbook of Mineralogy zufolge bildet sich Alunit in der Natur hydrothermal im Temperaturbereich zwischen 15 und 400°C durch Reaktion von sulfathaltigen Lösungen mit aluminiumhaltigem Gestein. Sulfathaltige Lösungen entstehen in der Natur beispielsweise durch Exhalation schwefelhaltiger, heißer Wasserdämpfe in Vulkangebieten oder durch die Verwitterung schwefelhaltiger Minerale<sup>[160]</sup>. Sulfathaltige wässrige Lösungen entstehen jedoch auch zunehmend durch Eingriffe des Menschen in die Natur, wichtigste Beispiele sind hier Grubenwasser und saurer Regen, aber auch Rauchgaskondensat gehört zu den vom Menschen erzeugten sauren, sulfathaltigen Lösungen. Studien, die sich mit dem Einfluss von sulfathaltigem Grubenwasser oder auch saurem Regen auf Böden beschäftigen, zeigen, dass die Anwesenheit von Sulfaten in wässrigen Lösungen einen großen Einfluss auf die Stabilität aluminiumhaltiger Minerale hat. Sehr aufschlussreich sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen von Nordstrom<sup>[161]</sup>, der sich mit der Stabilität aluminiumhaltiger Minerale im ternären System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25°C beschäftigt hat. Typische im Sediment vorkommende Minerale, wie eben auch Gibbsit, sind danach bei Anwesenheit saurer, sulfathaltiger Lösungen nicht länger stabil. Es kommt zur Auflösung der Minerale. In der Folge kommt es zur Ausfällung/Auskristallisation von unter den herrschenden Bedingungen stabileren, weniger löslichen Aluminiumsulfaten. Nordstrom<sup>[161]</sup> führte Berechnungen durch, um den Effekt von Sulfat auf die Gleichgewichtsverhältnisse einiger Minerale im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 25°C zu berechnen. Für seine Berechnungen berücksichtigte er die Minerale Jurbanit, Alunit, Basalunit und Gibbsit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-55 zusammengestellt. Eingezeichnet ist jeweils der Teil der Löslichkeitskurve des bei den jeweiligen Bedingungen stabilsten Minerals. Alunit ist die stabile Phase bei einem pH-Wert zwischen 3,3 und 5,7 bei  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  molaren Lösungen von Sulfat. Die Kaliumaktivität wurde von Nordstrom für die Berechnungen auf  $10^{-4}$  festgesetzt, hat jedoch einen vernachlässigbaren Effekt auf die Berechnungen.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit analysierten Kondensatproben wurde Sulfat in einer Konzentration von  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l nachgewiesen. Die gemessenen pH-Werte liegen zwischen 3,7 und 6,6. Damit würden, bei sehr vereinfachter Betrachtungsweise, die im

Kraftwerk vorgefundenen Bedingungen meist im Stabilitätsfeld von Alunit, teils auch im Stabilitätsfeld von Gibbsit liegen.

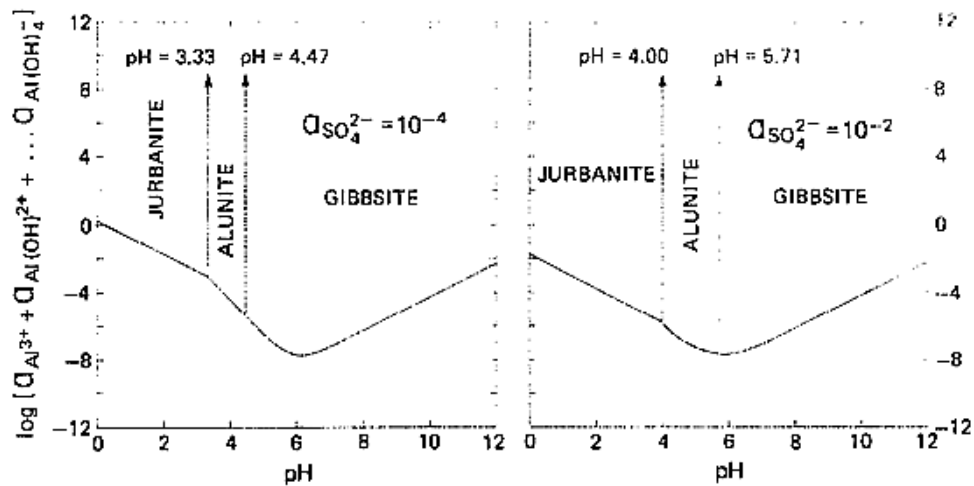


Abbildung 4-55: Von Nordstrom berechnete Löslichkeitskurven für die Aluminiumsulfate Jurbanit, Alunit, Basaluminit und Gibbsit bei einer Kaliumaktivität von  $10^{-4}$  M sowie einer Sulfataktivität von  $10^{-2}$  M (links) und  $10^{-4}$  M (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur der Teil der Löslichkeitskurve des bei den jeweiligen Bedingungen stabilsten Minerals eingezeichnet (aus [161]).

In der nach Nordstrom<sup>[161]</sup> gezeichneten Abbildung 4-56 wurde der pH-Wert gegen den natürlichen Logarithmus der Sulfataktivität aufgetragen. Diese Darstellung verdeutlicht den Einfluss der Sulfataktivität auf die Lage des Alunitstabilitätsfelds. Zudem wurden die im Rahmen dieser Arbeit an Rauchgaskondensatproben ermittelten pH-Werte und Sulfataktivitäten eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, dass man so meist im Alunitstabilitätsfeld zu liegen kommt.

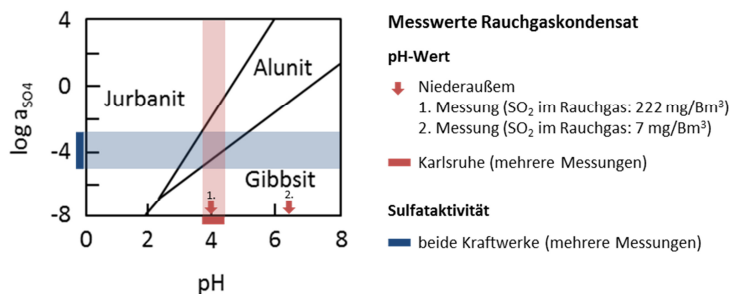


Abbildung 4-56: Stabilitätsfelder von Aluminiumsulfaten im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei 25°C (modifiziert nach [161]).

Auch die Betrachtung des ternären System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (+ $\text{K}_2\text{O}$ ) wird den komplexen Bedingungen im Rauchgas sicher nicht völlig gerecht, erlaubt aber offensichtlich bereits Rückschlüsse auf die ablaufenden Alterungsmechanismen. Das saure, sulfathaltige Kondensat führt, neben einer oberflächlichen Umwandlung, zur Auflösung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Aus dieser Lösung fallen bei den jeweiligen Bedingungen stabile/re/weniger lösliche Mineralphasen, wie beispielsweise Natronalunit aus. Diese Degradation beginnt unter der Silica-Funktionsschicht, die chemisch beständiger ist. Die Löslichkeit der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht wird durch niedrige pH-Wert begünstigt.  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen von unter  $10 \text{ mg/Bm}^3$ , wie sie durch den Einsatz der REAplus erreicht werden, führen, wie hier gezeigt wurde, zu einer deutlich langsamer voranschreitenden Alterung. Grundsätzlich laufen die Veränderungen jedoch auch bei neutralem pH-Wert ab, wenn auch langsamer. Vor diesem Hintergrund ist  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als ungeeignet für den Einsatz in feuchtem Rauchgas zu bezeichnen. 8YSZ dagegen gilt als chemisch beständiger. Chemische Beständigkeit allein kann jedoch auch nicht als hinreichendes Kriterium für einen möglichen Einsatz im Rauchgas herangezogen werden. Dies zeigt die Abnahme der Helium-Permeanz einer 8YSZ-Zwischenschicht auf nur noch etwa 2 Prozent des Wertes vor der Auslagerung. Auch bei dieser Probe wurden in der Zwischenschicht neben den im Werkstoff enthaltenen Elementen Aluminium, Schwefel, Natrium und Kalium nachgewiesen. Ein deutliches Indiz dafür, dass es auch hier zu Ausfällungen/Auskristallisationen gekommen ist. Neben der inneren Verblockung der Poren konnte zudem insbesondere bei den in Karlsruhe ausgelagerten Proben die Ausbildung einer Deckschicht aus Gips/Sulfaten und Flugasche beobachtet werden. Auch dies führt zu einem zunehmenden Strömungswiderstand der Proben. Die hier gezeigten Ergebnisse lassen die Einschätzung zu, dass auch beim Einsatz keramischer Membranen eine Vorkonditionierung des Rauchgases notwendig ist.

Durch die gravierenden Stabilitätsprobleme im Bereich der Zwischenschicht ist die Frage nach der Stabilität der aminofunktionalisierten Silica-Funktionsschicht im Rahmen dieser Arbeit in den Hintergrund getreten. Eine belastbare Aussage zur chemischen Beständigkeit und Funktionalität der aminofunktionalisierten Silica-Funktionsschichten bei direktem Kontakt mit Rauchgas kann, aufgrund der raschen Zerstörung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, nicht getroffen werden. Die potentiellen Probleme sollen hier dennoch kurz, unter Berücksichtigung der Literatur, andiskutiert werden. Bei direktem Kontakt mit Rauchgas stellt sich insbesondere die Frage nach

- 1) der chemischen Stabilität von Silica.
- 2) der Stabilität der Porenstruktur.

3) sowie der Stabilität und Funktionalität der Aminogruppen.

zu 1) Die chemische Beständigkeit von Silica ist in saurer sowie moderat basischer Umgebung ausgezeichnet<sup>[162]</sup>. Die Stabilität des Werkstoffs selbst kann daher als eher unkritisch angesehen werden.

zu 2) Dem Einsatz H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-selektiver Silica-Membranen zur Brenngasdekarbonisierung (pre-combustion capture) steht nicht zuletzt die bisher ungeklärte Frage nach der Stabilisierung der für die Selektivität verantwortlichen Mikrostruktur (Molekularsiebeffekt) unter hydrothermalen Bedingungen entgegen. Adsorption von Wassermolekülen an Oberflächensilanolgruppen (Si-OH) führt zur Hydrolyse (Aufbrechen) und Kondensation von Siloxanbindungen (Si-O-Si) und so zur sukzessiven Verdichtung der Struktur<sup>[163]</sup>. Wie im Grundlagenteil dieser Arbeit diskutiert, neigen auch die wesentlich größeren Poren mesostrukturierter Silica-Materialien unter hydrothermalen Bedingungen bereits bei Temperaturen  $\leq 100^\circ\text{C}$  zum Kollabieren<sup>[96]</sup>. Mehrfach wurde jedoch bereits nachgewiesen, dass sich durch die Absättigung der Oberflächensilanolgruppen während der Funktionalisierung die hydrothermale Stabilität signifikant verbessert<sup>[79, 83, 98]</sup>. Aussagen zur Langzeitstabilität liegen jedoch nicht vor.

zu 3) Die thermische Stabilität der Aminopropylgruppen ist unter den im Rauchgas herrschenden mäßigen Temperaturen von in der Regel  $< 100^\circ\text{C}$  unproblematisch. Als kritisch angesehen werden kann dagegen eine mögliche Inaktivierung der Aminogruppen durch irreversible Reaktionen mit im Rauchgas enthaltenen Spurengasen wie SO<sub>2</sub>. Inwieweit dies für einen Membranbetrieb problematisch ist, wurde bisher nicht untersucht.

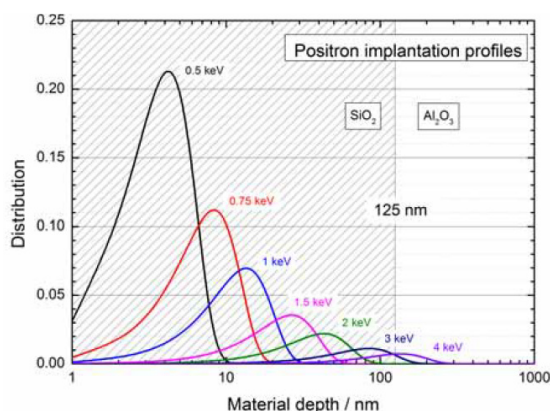
Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass das bei der Auslagerung der mesoporösen 8YSZ-Zwischenschicht beobachtete Phänomen der Porenverblockung auch bei Silica-Schichten auftritt.

## 4.4 ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie erstmals tiefenaufgelöst Porengrößenverteilungen in gradiert aufgebauten Membranen mit Silica-Funktionsschicht bestimmt. Die durchgeführten Experimente sollten im Wesentlichen zur Klärung zweier Fragestellungen beitragen. Zum einen sollte überprüft werden, inwieweit sich das am HZDR vorhandene System dazu eignet, kleine Unterschiede in der Mikrostruktur unterschiedlich prozessierter mikroporöser Silica-Funktionsschichten nachzuweisen. Hierzu wurden verschiedene Silica-basierte Funktionsschichten auf  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate, welche mit einer  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht versehen waren, aufgebracht. Des Weiteren sollte zur Validierung der Methode bei der Bestimmung von Mesoporen die für die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten ermittelten Porengrößen mit Ergebnissen anderer, konventioneller Methoden zur Porengrößenbestimmung abgeglichen werden.

### 4.4.1 Ergebnisse

Wie im Experimentaltail diskutiert, müssen im Wesentlichen zwei Voraussetzungen erfüllt sein, sollen Aussagen zu Mikroporen an dünnen Schichten getroffen werden: Die Positronenenergie muss zum einen entsprechend der gewünschten Implantationstiefe angepasst werden können und zum anderen muss die Zeitauflösung des Systems gut genug sein, um den extrem kurzen Lebensdauern von ortho-Positronium in Mikroporen gerecht zu werden. Abbildung 4-57 zeigt die berechneten Implantationsprofile der für die Messungen verwendeten Positronenenergien.



**Abbildung 4-57:**  
Berechnete Implantationsprofile für die bei den Messungen eingesetzten Positronenenergien.

Für die Silicaschicht wurde eine Dicke von 125 nm angenommen. Die Abbildung verdeutlicht, dass selbst innerhalb der Silicaschicht eine Tiefenprofilierung grundsätzlich möglich, die erste Voraussetzung somit erfüllt ist. Der Versuchsaufbau am HZDR erlaubt Messungen im Energiebereich zwischen 0,5 und 30 keV. Je nach zu untersuchendem Material sind so Informationstiefen von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern möglich.

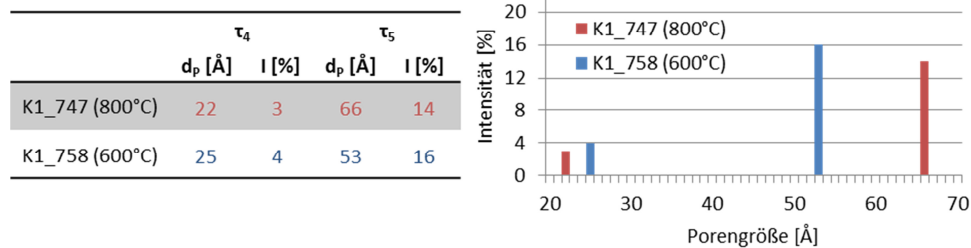
Während der Durchführung der Messungen wurde jedoch lediglich eine Zeitauflösung von etwa 400 - 500 ps erreicht, unter anderem weil noch kein Pulsformer (engl. chopper) für den Positronenstrahl zur Verfügung stand. In der Folge war das System nicht empfindlich genug, um Porengrößenunterschiede bei Poren mit Durchmessern unter einem Nanometer auflösen zu können. Die zweite Voraussetzung wurde somit für den Bereich der Mikroporen nicht erfüllt, die Ermittlung einer Porengrößenverteilung für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Silica-Schichten war nicht möglich.

Die erreichte Zeitauflösung lässt jedoch bereits zuverlässige Aussagen zu Porengrößenverteilungen im mesoporösen Bereich zu. Um die Leistungsfähigkeit der Methode in diesem Bereich zu überprüfen, wurden Messungen an zwei hierfür geeigneten Proben vorgenommen. Beide Proben bestehen aus einem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat auf welches eine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und eine Standard-Silicaschicht aufgebracht wurden. Die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten wurden bei 600°C wärmebehandelt. Durch das Aufbringen der Silica-Schichten erfuhren die Proben eine weitere Wärmebehandlung bei 500°C (K1\_758) bzw. 800°C (K1\_747). Messungen wurden bei Positronenenergien von 5, 6, und 12 keV, entsprechend mittleren Positronenimplantationstiefen von 238, 320 und 970 nm, durchgeführt. Bei diesen Messungen stammt die Information folglich überwiegend aus der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Wie zu erwarten werden bei diesen Implantationstiefen neben Mikro- auch Mesoporen nachgewiesen. Die zur Berechnung der kontinuierlichen Spektren aus den Lebensdauerverteilungen herangezogene Maximum-Entropie-Methode bevorzugt in allen Fällen eine Lösung mit einer bimodalen Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen. In Tabelle 4-14, Tabelle 4-15 und Tabelle 4-16 sind die aus den kontinuierlichen Spektren berechneten mittleren Porendurchmesser zusammengestellt. Angegeben sind zudem die jeweiligen Intensitäten. Diese können zwar nicht als absolutes Maß für das Porenvolumen herangezogen werden, spiegeln jedoch die relative Häufigkeit der Poren wieder und erlauben Vergleiche der Proben untereinander. Beim Vergleich der Proben untereinander fällt auf, dass, unabhängig von der Implantationstiefe, weder große Änderungen bezüglich der relativen Häufigkeit der Poren noch bezüglich des mittleren

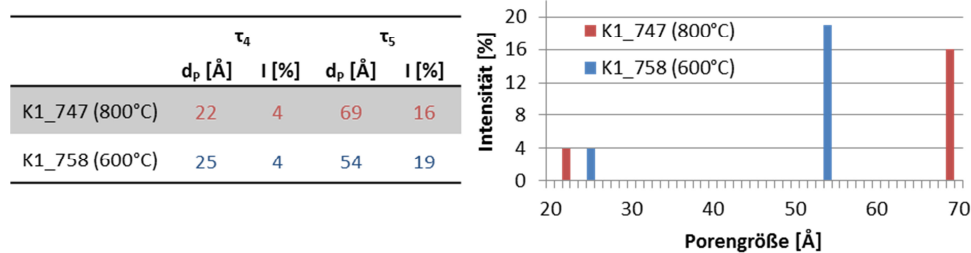


Porendurchmessers zu erkennen sind. Beide Proben weisen eine bimodale Porengrößenverteilung mit kleineren Poren im Bereich zwischen etwa 20 und 30 Å sowie größeren Poren im Bereich zwischen etwa 50 und 70 Å auf. Die größeren Poren treten dabei deutlich häufiger als die kleinen Poren auf.

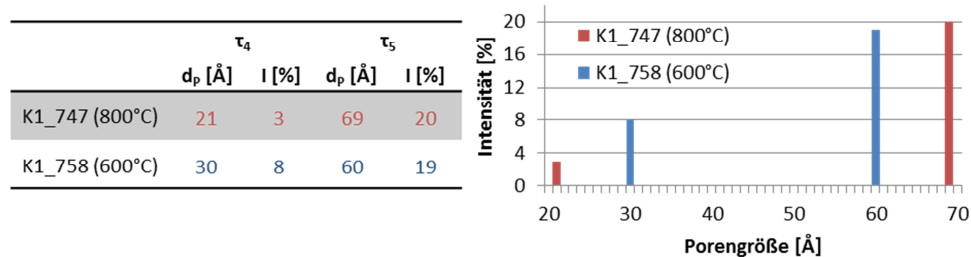
**Tabelle 4-14: 238 nm mittlere Implantationstiefe / 5 keV Positronenenergie**



**Tabelle 4-15: 320 nm mittlere Implantationstiefe / 6 keV Positronenenergie**



**Tabelle 4-16: 970 nm mittlere Implantationstiefe / 12 keV Positronenenergie**



Bei der bei 800°C wärmebehandelten Probe liegen die größeren Poren zwischen 66 und 69 Å. Die Porengröße nimmt dabei, ebenso wie deren Häufigkeit, mit zunehmender Tiefe leicht zu. Bei der bei 600°C wärmebehandelten Probe liegen die größeren Poren zwischen

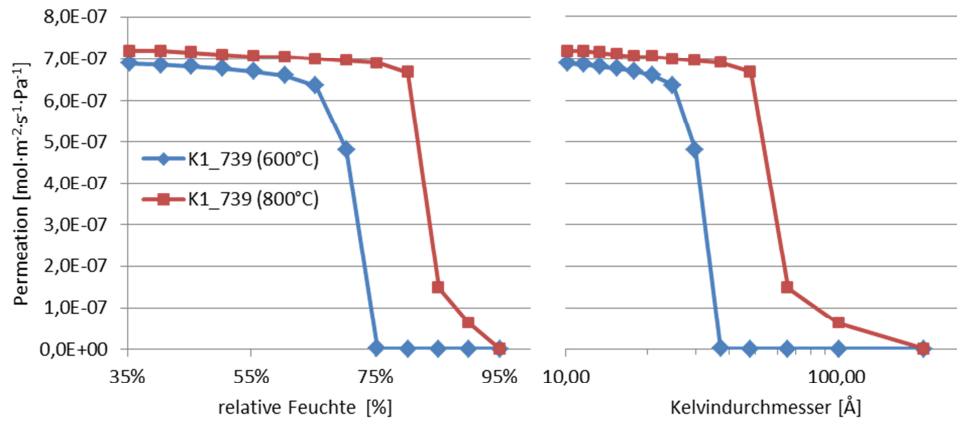
53 und 60 Å. Hier ist ebenfalls eine leichte Zunahme der Porengröße sowie der Häufigkeit mit zunehmender Implantationstiefe zu erkennen. Die weniger häufig auftretenden kleineren Poren liegen bei der bei 800°C wärmebehandelten Probe bei 21-22 Å. Ihre Häufigkeit bleibt mit zunehmender Tiefe konstant. Bei der bei 600°C wärmebehandelten Probe liegen die kleineren Poren im Mittel bei 25-30 Å. Mit zunehmender Tiefe ist eine Zunahme der Häufigkeit der kleineren Poren festzustellen.

Es ist also ein gegenläufiger Trend festzustellen, die weniger häufig vorkommenden kleineren Poren scheinen durch eine Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen zu schrumpfen, während die häufiger vorkommenden größeren Poren wachsen. Vergleicht man die den Mesoporen zugeordneten Intensitäten der beiden Proben, so ist mit der Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen auch eine Abnahme der durch Mesoporen hervorgerufenen Porosität verbunden.

### **Mit konventionellen Methoden erzielte Ergebnisse**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der ortho-Positronen Lebensdauerspektroskopie mit Ergebnissen verglichen, die mit Methoden erzielt wurden, die typischerweise zur Charakterisierung von Mesoporen eingesetzt werden, namentlich Permporosimetrie und N<sub>2</sub>-Sorption.

Die Methode der Wahl zur Charakterisierung von Mesoporen in dünnen, geträgerten Schichten ist die Permporosimetrie. Methodenbedingt darf hier auf der zu untersuchenden Schicht, im vorliegenden Fall die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht, keine weitere Schicht mit geringerer Porengröße, beispielsweise eine Silica-Funktionsschicht, aufgebracht werden. Aus diesem Grund konnte für die Vergleichsmessungen nicht auf die mittels PALS untersuchten Proben zurückgegriffen werden. Die Messungen wurden stattdessen an der Probe K1\_739 vorgenommen. Bei dieser Probe handelt es sich um ein mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht versehenes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat. Die erste Messung wurde nach dem Aufbringen der Zwischenschicht (600°C Wärmebehandlung), die zweite Messung nach einer weiteren, analog zur Probe K1\_747 vorgenommenen Wärmebehandlung bei 800°C durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4-58 zusammengestellt. Auf der linken Seite der Abbildung wurde die relative Feuchte, auf der rechten Seite der zugehörige Kelvindurchmesser gegen die Permeation aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist, dass die erneute Wärmebehandlung bei 800°C zu einer Porenvergrößerung führte.



**Abbildung 4-58:** Ergebnisse der Permporosimetriemessungen von Probe K1\_739 nach 600 und 800°C Wärmebehandlung. Auf der linken Seite der Abbildung wurde die relative Feuchte, auf der rechten Seite der zugehörige Kelvindurchmesser gegen die Permeation aufgetragen.

Die Kelvindurchmesser bei einer (extrapolierten) Abnahme der Permeation auf 50 % liegen bei 32 Å (600°C) und 58 Å (800°C). Die Kurven zeigen bei der höher gesinterten Probe neben einer Erhöhung der mittleren Porengröße insbesondere auch eine Zunahme bei den sehr großen Poren ( $\geq 100$  Å).

Im Gegensatz zu den mittels PALS erhaltenen Ergebnissen liefern die Permporosimetrieergebnisse keine Hinweise, die auf das Vorhandensein einer bimodalen Porengrößenverteilung hindeuten. Die PALS-Ergebnisse dagegen liefern keine Hinweise für ein vermehrtes Auftreten von besonders großen Poren bei der höher gesinterten Probe. Eine Aussage zum Porenvolumen ist mittels Permporosimetrie nicht möglich.

Hauler<sup>[103]</sup> stellte im Rahmen seiner Arbeit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver nach der auch für diese Arbeit verwendeten Synthesevorschrift her und bestimmte die Veränderung der Porengröße mit der Temperatur mittels der BJH-Methode aus N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen. Eine Erhöhung der Sinter Temperatur von 600 auf 800°C führte zu einer Porenvergrößerung von 47 auf 59 Å. Gleichzeitig nahm das Porenvolumen von 48 auf 43 % ab.

#### 4.4.2 Abschließende Diskussion

Die ortho-Positronenlebensdauerspektroskopie arbeitet zerstörungsfrei, ist gleichermaßen für offene wie geschlossene Poren geeignet und ermöglicht, durch den Einsatz moderierter Positronen, eine Tiefenprofilierung, die auch die Analyse von Schichtsystemen erlaubt.

Mit den durchgeführten Analysen konnte gezeigt werden, dass sich das am HZDR vorhandene System dazu eignet, Aussagen zur Porencharakteristik dünner mesoporöser Schichten zu treffen. Dass die Porengröße von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit steigender Temperatur zunimmt ist aus der Literatur bekannt<sup>[164]</sup>. Diese Tendenz wurde sowohl mit der Positroniumlebensdauerspektroskopie als auch mit den zu Vergleichszwecken eingesetzten Methoden Permporosimetrie und Stickstoffsorption klar erkannt. Auch liegen die mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Porendurchmesser nicht sehr weit auseinander. Zudem wurde mit PALS die auch mit der BJH-Methode beobachtete Abnahme der Porosität mit zunehmender Sintertemperatur erkannt.

Die hier durchgeführten Messungen blieben jedoch den Nachweis schuldig, dass auch im Bereich der Mikroporen kleine, die Gasdiffusion beeinflussende Unterschiede gemessen werden können. Dies kann allerdings auf die zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung ungenügende Zeitauflösung der Lebensdauerermessung zurückgeführt werden. Im laufenden Jahr 2014 werden jedoch von der Gruppe um Prof. Krause-Rehberg Maßnahmen zur Verbesserung der Zeitauflösung, wie etwa die Integration eines Pulsformers, durchgeführt. Mittelfristig wird eine Auflösung von 200 ps (FWHM) angestrebt<sup>[127]</sup>.

Dass die Methode grundsätzlich geeignet ist, Aussagen zur Porencharakteristik im sub-Nanometerbereich von Silica zu treffen, wurde eindrucksvoll von Duke et al.<sup>[165]</sup> demonstriert. Duke et al. setzten für ihre Studie ein konventionelles Laborgerät mit <sup>22</sup>Na-Emitter als Positronenquelle ein. Diese liefert ein kontinuierliches Energiespektrum mit einer maximalen Positronenenergie von 544 keV und ist somit ungeeignet zur Untersuchung dünner Schichten. Die Zeitauflösung des verwendeten Systems wurde mit 260 ps (FWHM) angegeben. Trotz des hohen experimentellen Aufwands scheinen somit weitere Versuche aussichtsreich und lohnenswert, insbesondere da alternative Methoden zur Analyse von Mikroporen in dünnen Schichten weitgehend fehlen. Dies führte dazu, dass auf einige in dieser Arbeit diskutierten Fragestellungen bisher keine eindeutigen Antworten gefunden wurden. Die PALS könnte in diesem Zusammenhang einen wichtigen Beitrag zum Aufbau eines grundsätzlichen Verständnisses für die durch Alterung oder die Aminofunktionalisierung hervorgerufenen Veränderungen der Mikrostruktur liefern, und so Ansätze für eine gezielte Weiterentwicklung der Membran aufzeigen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Um den Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre einzudämmen, gelten Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Abscheidung und -Speicherung als entscheidende Technologieoptionen. Zur Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke werden Membranprozesse als aussichtsreichste Alternative zur energieintensiven Aminwäsche angesehen. Polymermembranen weisen im Labor vielversprechende Trennleistungen auf, erfordern jedoch bei Betrieb mit Rauchgas eine aufwändige Rauchgasvorbehandlung. Keramische Membranen könnten hier im Vorteil sein, da eine höhere thermische und chemische Stabilität erwartet wird. Bislang sind jedoch keine keramischen Membranen mit aussichtsreicher Trennleistung verfügbar. Zudem fehlen belastbare Aussagen zum Verhalten keramischer Membranen unter Anwendungsbedingungen.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Entwicklung einer Silica-basierten Membran für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Gasgemischen. Hierzu wurden mesoporöse Silica-Membranen mit Aminogruppen modifiziert, um so deren Affinität für CO<sub>2</sub> zu steigern und damit einen selektiven Transport von CO<sub>2</sub> durch die Membran zu unterstützen. Der zweite Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung des Alterungsverhaltens keramischer Membranen unter anwendungsnahen Bedingungen im Kraftwerk. Als dritter Schwerpunkt wurde ein Problem angegangen, das bei der Entwicklung mikroporöser Membranen generell auftritt: Das weitgehende Fehlen analytischer Verfahren zur eindeutigen Charakterisierung von Mikroporen in dünnen Schichten. Eine aussichtsreiche Methode stellt hier die ortho-Positronium Lebensdauer-Spektroskopie dar. Im Rahmen der Arbeit wurden im Positronenlabor des Elektronenlinearbeschleunigers ELBE mit dieser Methode erstmals gradiert aufgebaute Membranen hinsichtlich ihrer Porengröße untersucht.

### Arbeitsschwerpunkt 1

#### Entwicklung aminofunktionalisierter Silica-Membranen für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung

In dieser Arbeit wurde ein zweistufiger Entwicklungsansatz verfolgt: Die Herstellung einer porösen Silica-Schicht, gefolgt von einer Funktionalisierung der Porenwände durch Verankerung von aminofunktionellen Gruppen.

Die porösen Silica-Schichten wurden mittels eines Sol-Gel Tauchbeschichtungsprozesses auf einen keramischen Träger, bestehend aus einem makroporösen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substrat mit mesoporöser  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht, aufgebracht. Durch Zugabe des kationischen

Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) ins Sol wurden in den Schichten Poren erzeugt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei systematisch der Einfluss eines porösen Trägers auf die sich ausbildende Porenstruktur beim Einsatz von CTAB als Templatmolekül untersucht. Die gewünschte Schichtdicke von etwa 100 Nanometern konnte durch eine Anpassung der Verdünnung des Sols erreicht werden. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine sehr gute Gasdurchlässigkeit auf; die Permeation durch den gesamten Schichtverbund wird durch den Widerstand der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht limitiert. Der Gastransport durch die Schicht wird durch Knudsen-Diffusion dominiert. Die CO<sub>2</sub>-Permeation beträgt dabei etwa  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Die Porengrößencharakterisierung deutet auf eine bimodale Porengrößenverteilung in der Schicht mit Maxima im mikroporösen sowie im mesoporösen Bereich hin. Die Größe der Mesoporen beträgt, wie angestrebt, etwa 2-3 Nanometer. Die Schichten konnten mit einer sehr guten Reproduzierbarkeit nahezu defektfrei abgeschieden werden und eignen sich für eine Aminofunktionalisierung.

Neben einer Funktionalisierung über die Flüssigphase wurde die Möglichkeit einer Funktionalisierung über die Gasphase, mittels eines ALD-CVD-Verfahrens, untersucht. Als Prekursor kam in beiden Fällen 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) zum Einsatz. Mit beiden Verfahren konnten erfolgreich Aminogruppen in die Poren der Silica-Schichten eingebracht werden. Als nachteilig stellte sich beim Flüssigphasenverfahren dessen ungenügende Reproduzierbarkeit heraus. Beim Gasphasenverfahren deutet sich eine bessere Reproduzierbarkeit der Oberflächenmodifizierung an, es gibt jedoch Hinweise auf eine oberflächliche Versiegelung der Poren. Die Gaspermeationseigenschaften der Silica-Membranen ändern sich durch die Aminofunktionalisierung signifikant. Generell nimmt die Gaspermeation ab. Die Abnahme für N<sub>2</sub> fällt dabei deutlich stärker aus als die Abnahme für CO<sub>2</sub>. Erste Permeationsversuche mit einem CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gasgemisch wurden an flüssigphasenfunktionalisierten Membranen durchgeführt. Dabei konnte eine CO<sub>2</sub>-Anreicherung von 15 auf bis zu 79 % (30°C) bzw. 67 % (90°C) nachgewiesen werden. Die CO<sub>2</sub>-Permeation betrug dabei etwa  $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Die Membranen zeigen damit sehr gute Trenneigenschaften im Vergleich mit ähnlichen Membranen aus der Literatur. Allerdings liegt die CO<sub>2</sub>-Permeation kommerzieller Polymermembranen noch um etwa eine Größenordnung über den hier nachgewiesenen Permeationsraten. Eine Gastrennung konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membranen bis zur maximal untersuchten Temperatur von 190°C nachgewiesen werden. In dieser Hinsicht

weisen aminofunktionalisierte Silica-Membranen einen Vorteil gegenüber Polymermembranen auf.

**Ausblick:** Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten planaren Trägern beträgt die aktive Membranfläche nur etwa  $3\text{ cm}^2$ . Noch innerhalb der Projektlaufzeit von METPROE II soll das hier entwickelte Membrankonzept auf tubulare Träger mit einer aktiven Membranfläche von etwa  $50\text{ cm}^2$  übertragen werden. Ein Modul, bestückt mit zehn dieser Membranen, wird anschließend in einem, im Rahmen von METPORE II unter Federführung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht aufgebauten, Membranprüfstand im Rheinhafen-Dampfkraftwerk Karlsruhe getestet.

Eine Funktionalisierung poröser Silica-Materialien mit Aminogruppen wird auch in anderen Arbeitsgebieten durchgeführt. So wird beispielsweise im Bereich der Biosensorik das Aminoalkoxysilan APTES als Linker-Molekül eingesetzt um Biomoleküle kovalent an  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen anzubinden<sup>[166]</sup>. Am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig werden für diesen Zweck poröse Silica-Materialien über ein optimiertes Flüssigphasenverfahren funktionalisiert. Aufgrund der erwarteten besseren Prozesskontrolle bei der Funktionalisierung über die Gasphase besteht dort ebenfalls Interesse an dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren der Gasphasenmodifikation. Es konnte daher eine Zusammenarbeit mit dem Institut angestoßen werden. Eine erste Serie poröser, in Leipzig hergestellter Silica-Materialien für Sensoranwendungen wurde bereits am IEK-1 über das ALD-CVD-Verfahren aminofunktionalisiert. Die dabei erreichte Konzentration kovalent an die Poren angebundener Aminogruppen betrug bereits etwa 70-80 % des Werts, der in Leipzig erreicht wird. Diese Zusammenarbeit soll in Zukunft ausgebaut werden.

## **Arbeitsschwerpunkt 2**

### **Auslagerung von Membranen im Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke**

Neben aussichtsreichen Trenneigenschaften ist die Stabilität des Membransystems unter Anwendungsbedingungen das entscheidende Kriterium. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher erstmals systematisch das Alterungsverhalten keramischer Membranen bei direktem Kontakt mit Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke untersucht. Zu diesem Zweck wurde der im Rahmen des METPORE Projekts gebaute Membranprüfstand weiterentwickelt und im mit Steinkohle befeuerten Block 7 des Rheinhafen-Dampfkraftwerks (EnBW) sowie im Block K des Braunkohlekraftwerks Niederaußem (RWE), jeweils hinter der

Rauchgasentschwefelungsanlage, betrieben. Hier herrschen für keramische Membranen moderate Temperaturen von etwa 70°C bei annähernd Atmosphärendruck. Jedoch muss die Membran mit hohen Wasserdampfanteilen, Staub und Spurengasen wie SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> zurechtkommen. Um die auftretenden Schadensmechanismen bereits im Anfangsstadium analysieren zu können, wurden Kurzeitlagerungen, bei denen die Membranen für etwa 100 Stunden dem Rauchgas ausgesetzt waren, durchgeführt. Darüber hinaus wurden Versuche mit einer Lagerungsdauer von bis zu 1000 Stunden durchgeführt. Neben den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membranen wurden auch mesoporöse 8YSZ-Schichten ausgelagert. Diese könnten zukünftig als Alternative zu den chemisch weniger beständigen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschichten eingesetzt werden. Durch die Nachuntersuchung der dem Rauchgas ausgesetzten Membranen konnten im Wesentlichen drei für den dauerhaften Einsatz im Rauchgas kritische Effekte identifiziert werden: Die Ausbildung eines Filterkuchens bzw. einer Deckschicht aus Flugasche und Gips, eine innere Verblockung der Poren der Zwischenschicht sowie die Korrosion der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschicht verbunden mit einer Phasenumwandlung derselben. Die gesammelten Erkenntnisse stellen einen wichtigen Beitrag für die gezielte Ausrichtung der weiteren Forschung an Membranen zur Rauchgasdekarbonisierung dar, da aus ihnen konkrete Maßnahmen zur Vermeidung der beobachteten Phänomene abgeleitet werden können. Generell machen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse deutlich, dass auch beim Einsatz keramischer Membranen eine Aufbereitung des Rauchgases vor der CO<sub>2</sub>-Abscheidung sehr wahrscheinlich nicht vermieden werden kann. Dadurch verlieren keramische Membranen im Hinblick auf eine Einsatz zur Dekarbonisierung des Rauchgases kohlebefeuerter Kraftwerke deutlich an Attraktivität gegenüber Polymermembranen.

**Ausblick:** Als besonders problematisch für den Membranbetrieb hat sich die hohe Feuchtigkeit des Rauchgases herausgestellt. Der Prüfstand wird daher noch innerhalb der Laufzeit des METPORE II Projekts so umgebaut, dass der Feuchtegehalt des Rauchgases gezielt eingestellt werden kann, bevor dieses auf die Membran trifft. Der Prüfstand soll zudem im Rahmen des Nachfolgeprojekts METPORE III, das sich zurzeit in der Phase der Antragsstellung befindet, weiterbetrieben werden. Weitere Lagerungsversuche sollen dann Aussagen zum Alterungsverhalten von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenschichten, insbesondere aber auch von 8YSZ-Zwischenschichten, unter trockenen Bedingungen erlauben. Zudem sollen die dann milderen Bedingungen sowie der Einsatz von 8YSZ-Zwischenschichten auch Aussagen zu Alterungsmechanismen der in der Arbeit entwickelten amino-funktionalisierten Silica-Funktionsschicht erlauben.



### **Arbeitsschwerpunkt 3**

#### **ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie (PALS)**

Ein grundlegendes Verständnis für den Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den Gaspermeationseigenschaften einer Membrane ist entscheidend für eine zielgerichtete Membranentwicklung. Entsprechende Verfahren, die eine Analyse von Porengrößenverteilungen im sub-Nanometerbereich dünner Schichten zulassen, fehlen jedoch weitgehend. Ein aussichtsreiches Verfahren ist die ortho-Positronium Lebensdauerspektroskopie bei Verwendung moderierter (langsamer) Positronen als Sondenstrahl. Das seit Frühjahr 2013 für externe Nutzergruppen zugängliche Positronenlabor am Elektronenlinearbeschleuniger ELBE des Helmholtzzentrums Dresden-Rossendorf bietet diese Möglichkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dort erstmals tiefenaufgelöste Untersuchungen zur Ermittlung der Porengrößenverteilung an gradiert aufgebauten Silica-Membranen durchgeführt. Die erreichte Zeitauflösung des Systems von 400-500 ps erlaubte quantitative Aussagen zur Größe von Poren ab etwa einem Nanometer Durchmesser. Es konnte gezeigt werden, dass sich das System zur quantitativen Analyse der Porencharakteristik mesoporöser dünner Schichten eignet. Zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung war die Zeitauflösung für eine Analyse der Porengrößenverteilung in mikroporösen Silica-Schichten jedoch nicht ausreichend.

**Ausblick:** Seit der Versuchsdurchführung im Mai 2013 wurde das System auch im Hinblick auf eine bessere Zeitauflösung optimiert. Mittelfristig wird dort eine Auflösung von 200 ps angestrebt. Trotz des hohen experimentellen Aufwands scheinen somit weitere Versuche aussichtsreich, insbesondere da alternative Methoden zur Analyse von Mikroporen in dünnen Schichten weitgehend fehlen. Ein neuer Antrag auf Strahlzeit wurde bereits eingereicht. Die geplanten Versuche sollen zur Klärung einiger noch offener Fragen zu der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Membran beitragen und so Ansätze für eine gezielte Weiterentwicklung der Membran aufzeigen.



## 6 Literatur

- [1] D.A. Lashof, D.R. Ahuja, Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming, *Nature*, 344 (1990) 529-531.
- [2] H. Rodhe, A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect, *Science*, 248 (1990) 1217-1219.
- [3] IPCC, Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change in: T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Naules, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley (Eds.), Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013, pp. 1535.
- [4] IEA, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion - Highlights 2013, OECD Publishing.
- [5] IEA, World Energy Outlook 2012, OECD Publishing.
- [6] T.C. Merkel, H. Lin, X. Wei, R. Baker, Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 126-139.
- [7] L. Zhao, E. Riensche, R. Menzer, L. Blum, D. Stolten, A parametric study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation membrane processes for post-combustion capture, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 284-294.
- [8] R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre, Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study, *Energy*, 31 (2006) 2556-2570.
- [9] E. Favre, R. Bounaceur, D. Roizard, A hybrid process combining oxygen enriched air combustion and membrane separation for post-combustion carbon dioxide capture, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009) 30-36.
- [10] K. Brands, Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2010.
- [11] Y. Sakamoto, K. Nagata, K. Yogo, K. Yamada, Preparation and CO<sub>2</sub> separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (2007) 303-311.
- [12] M. Ostwal, R.P. Singh, S.F. Dec, M.T. Lusk, J.D. Way, 3-Aminopropyltriethoxysilane functionalized inorganic membranes for high temperature CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 139-147.
- [13] G.G. Paradis, R. Kreiter, M.M. van Tuel, A. Nijmeijer, J.F. Vente, Amino-functionalized microporous hybrid silica membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 7258-7264.
- [14] B.A. McCool, W.J. DeSisto, Amino-Functionalized silica membranes for enhanced carbon dioxide permeation, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 1635-1640.
- [15] G. Xomeritakis, Microporous sol-gel derived aminosilicate membrane for enhanced carbon dioxide separation, *Separation and Purification Technology*, 42 (2005) 249-257.
- [16] G. Xomeritakis, C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker, Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration, *Journal of Membrane Science*, 341 (2009) 30-36.
- [17] M. Bram, K. Brands, T. Demeusy, L. Zhao, W.A. Meulenbergh, J. Pauls, G. Göttlicher, K.V. Peinemann, S. Smart, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Testing of nanostructured gas separation membranes in the flue gas of a post-combustion power plant, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 (2011) 37-48.

- [18] IEA, World Energy Outlook 2012, OECD Publishing.
- [19] IEA, World Energy Outlook 2011, OECD Publishing.
- [20] R. Römer, W. Leuckel, A. Stoeckel, G. Hemmer, Beeinflussung der Stickoxid-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff durch feuerungstechnische Maßnahmen, *Chemie Ingenieur Technik*, 53 (1981) 128-129.
- [21] E. Fitzer, D. Siegel, Stickoxid-Emission industrieller Feuerungsanlagen in Abhängigkeit von deren Betriebsbedingungen, *Chemie Ingenieur Technik*, 47 (1975) 571-571.
- [22] K. Strauß, Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen, 6th ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [23] J.D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R.D. Srivastava, Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 9-20.
- [24] W. Yave, A. Car, J. Wind, K.V. Peinemann, Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO<sub>2</sub> capture, *Nanotechnology*, 21 (2010) 1-7.
- [25] R.B. Robert, Process for separating acidic gases, U.S. Patent 1,783,901 1930.
- [26] G.T. Rochelle, Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture, *Science*, 325 (2009) 1652-1654.
- [27] K. Goto, K. Yogo, T. Higashii, A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Applied Energy*, 111 (2013) 710-720.
- [28] S.C. Page, A.G. Williamson, I.G. Mason, Carbon capture and storage: Fundamental thermodynamics and current technology, *Energy Policy*, 37 (2009) 3314-3324.
- [29] F. Eric, Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?, *Journal of Membrane Science*, 294 (2007) 50-59.
- [30] E. Favre, Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 782-793.
- [31] L. Zhao, E. Riensche, L. Blum, D. Stolten, Multi-stage gas separation membrane processes used in post-combustion capture: Energetic and economic analyses, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 160-172.
- [32] B. Belaissaoui, Y. Le Moullec, D. Willson, E. Favre, Hybrid membrane cryogenic process for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, *Journal of Membrane Science*, 415–416 (2012) 424-434.
- [33] C.A. Scholes, M.T. Ho, D.E. Wiley, G.W. Stevens, S.E. Kentish, Cost competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) 341-348.
- [34] L. Zhao, M. Weber, D. Stolten, Comparative investigation of polymer membranes for post-combustion capture, *Energy Procedia*, 37 (2013) 1125-1134.
- [35] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.V. Peinemann, Tailor - made polymeric membranes based on segmented block copolymers for CO<sub>2</sub> separation, *Advanced Functional Materials*, 18 (2008) 2815-2823.
- [36] T. Brinkmann, T. Wolff, J. Pauls, Post-combustion processes employing polymeric membranes, 2nd International Conference on Energy Process Engineering - Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants, June 20-22, 2011.
- [37] W. Yave, A. Car, S.S. Funari, S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, CO<sub>2</sub>-philic polymer membrane with extremely high separation performance, *Macromolecules*, 43 (2009) 326-333.
- [38] W. Yave, A. Car, K.-V. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 124-129.

- [39] B.T. Low, L. Zhao, T.C. Merkel, M. Weber, D. Stolten, A parametric study of the impact of membrane materials and process operating conditions on carbon capture from humidified flue gas, *Journal of Membrane Science*, 431 (2013) 139-155.
- [40] T.-J. Kim, H. Vrålstad, M. Sandru, M.-B. Hägg, Separation performance of PVAm composite membrane for CO<sub>2</sub> capture at various pH levels, *Journal of Membrane Science*, 428 (2013) 218-224.
- [41] T.-J. Kim, B. Li, M.-B. Hägg, Novel fixed-site-carrier polyvinylamine membrane for carbon dioxide capture, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42 (2004) 4326-4336.
- [42] L. Deng, T.-J. Kim, M.-B. Hägg, Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane, *Journal of Membrane Science*, 340 (2009) 154-163.
- [43] L. Deng, M.-B. Hägg, Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane, *Journal of Membrane Science*, 363 (2010) 295-301.
- [44] T.-J. Kim, M.W. Uddin, M. Sandru, M.-B. Hägg, The effect of contaminants on the composite membranes for CO<sub>2</sub> separation and challenges in up-scaling of the membranes, *Energy Procedia*, 4 (2011) 737-744.
- [45] T. Van Gestel, F. Hauler, M. Bram, W.A. Meulenbergh, H.P. Buchkremer, Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol-gel SiO<sub>2</sub> membranes supported on ceramic and stainless steel supports, *Separation and Purification Technology*, 121 (2014) 20-29.
- [46] K. Ramasubramanian, W.S.W. Ho, Recent developments on membranes for post-combustion carbon capture, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1 (2011) 47-54.
- [47] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 115-125.
- [48] Chew, Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), *Advances in Colloid and Interface Science*, 153 (2010) 43-57.
- [49] P. Kumar, V.V. Gulians, Periodic mesoporous organic-inorganic hybrid materials: Applications in membrane separations and adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 132 (2010) 1-14.
- [50] M. Pera-Titus, Porous inorganic membranes for CO<sub>2</sub> capture: present and prospects, *Chemical Reviews*, 114 (2013) 1413-1492.
- [51] O. Leal, C. Bolivar, G. Sepulveda, G. Molleja, G. Martinez, L. Esparragoza, Carbon dioxide adsorbent and method for producing the adsorbent, U.S. Patent 5087597 A, 1992.
- [52] O. Leal, C. Bolívar, C. Ovalles, J.J. García, Y. Espidel, Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel, *Inorganica Chimica Acta*, 240 (1995) 183-189.
- [53] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 10834-10843.
- [54] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [55] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin, Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface, *Nature*, 381 (1996) 589-592.
- [56] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy, *Advanced Materials*, 11 (1999) 579-585.
- [57] M. Matheron, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Stabilization of well-organized transient micellar phases in CTAB-templated silica and organosilica thin films, *Soft Matter*, 3 (2007) 223-229.

- [58] S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, J.-P. Boilot, Structural study of 3D-hexagonal mesoporous spin-coated sol-gel films, *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 1331-1336.
- [59] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, J.-P. Boilot, Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 404-409.
- [60] M. Matheron, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J. Biteau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, Highly ordered CTAB-templated organosilicate films, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 4741-4745.
- [61] F. Cagnol, D. Grosso, G.J. de AA Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 61-66.
- [62] D. Grosso, F. Cagnol, G.J.d.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 309-322.
- [63] S.R. Chowdhury, A.M. Peters, D.H.A. Blank, J.E.t. Elshof, Influence of porous substrate on mesopore structure and water permeability of surfactant templated mesoporous silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 276-281.
- [64] S.R. Chowdhury, R. Schmuhl, K. Keizer, J.E. ten Elshof, D.H.A. Blank, Pore size and surface chemistry effects on the transport of hydrophobic and hydrophilic solvents through mesoporous  $\gamma$ -alumina and silica MCM-48, *Journal of Membrane Science*, 225 (2003) 177-186.
- [65] B.A. McCool, N. Hill, J. DiCarlo, W.J. DeSisto, Synthesis and characterization of mesoporous silica membranes via dip-coating and hydrothermal deposition techniques, *Journal of Membrane Science*, 218 (2003) 55-67.
- [66] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Mesoporöse organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Silicabasis, *Angewandte Chemie*, 118 (2006) 3290-3328.
- [67] L. Zhuravlev, Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas, *Langmuir*, 3 (1987) 316-318.
- [68] L. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 (2000) 1-38.
- [69] R. Anwender, C. Palm, J. Stelzer, O. Groeger, G. Engelhardt, Silazane-silylation of mesoporous silicates: towards tailor-made support materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117 (1998) 135-142.
- [70] M. Zhu, M.Z. Lerum, W. Chen, How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica, *Langmuir*, 28 (2011) 416-423.
- [71] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Niinistö, J. Vaittinen, T.T. Pakkanen, J. Keränen, A. Auroux, Atomic layer deposition of a high-density aminopropylsiloxane network on silica through sequential reactions of  $\gamma$ -aminopropyltrialkoxysilanes and water, *Langmuir*, 19 (2003) 10601-10609.
- [72] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Niinistö, Gas-phase deposition of aminopropylalkoxysilanes on porous silica, *Langmuir*, 19 (2003) 3461-3471.
- [73] S. Ek, E.I. Iiskola, L. Niinistö, Atomic layer deposition of amino-functionalized silica surfaces using N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane as a silylating agent, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 9650-9655.

- [74] S. Ek, Controlled Preparation of aminofunctionalized surfaces on porous silica by atomic layer deposition, Dissertation, Department of Chemical Technology, University of Technology, Helsinki, 2004.
- [75] J. Kim, P. Seidler, L.S. Wan, C. Fill, Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 114-119.
- [76] D.F. Siqueira Petri, G. Wenz, P. Schunk, T. Schimmel, An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO<sub>2</sub> and the vapor deposition of gold layers, *Langmuir*, 15 (1999) 4520-4523.
- [77] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 147 (1991) 103-118.
- [78] S.W. Delaney, G.P. Knowles, A.L. Chaffee, Hybrid mesoporous materials for carbon dioxide separation, *Fuel Chemistry Division Preprints* 47 (2002) 65-66.
- [79] A.C.C. Chang, S.S.C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, In-situ infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on SBA-15 grafted with  $\gamma$ -(aminopropyl)triethoxysilane, *Energy & Fuels*, 17 (2003) 468-473.
- [80] P. Bollini, S.A. Didas, C.W. Jones, Amine-oxide hybrid materials for acid gas separations, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15100-15120.
- [81] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Flue gas treatment via CO<sub>2</sub> adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 760-774.
- [82] H. Zhao, J. Hu, J. Wang, L. Zhou, H. Liu, CO<sub>2</sub> capture by the amine-modified mesoporous materials, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 23 (2007) 801-806.
- [83] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, Reversible adsorption of carbon dioxide on amine-modified sba-15 from flue gas containing water vapor, in: J.-S.C. Sang-Eon Park, L. Kyu-Wan (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 417-422.
- [84] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, Adsorption of carbon dioxide on amine modified SBA-15 in the presence of water vapor, *Chemistry Letters*, 33 (2004) 510-511.
- [85] N. Hiyoshi, K. Yogo, T. Yashima, Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (2005) 357-365.
- [86] G.P. Knowles, J.V. Graham, S.W. Delaney, A.L. Chaffee, Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO<sub>2</sub> adsorbents, *Fuel Processing Technology*, 86 (2005) 1435-1448.
- [87] X. Xu, C. Song, B.G. Miller, A.W. Scaroni, Influence of moisture on CO<sub>2</sub> separation from gas mixture by a nanoporous adsorbent based on polyethylenimine-modified molecular sieve MCM-41, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 8113-8119.
- [88] H.Y. Huang, R.T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson, Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2002) 2427-2433.
- [89] Y. Belmabkhout, A. Sayari, Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO<sub>2</sub> adsorption over a wide range of conditions, *Adsorption*, 15 (2009) 318-328.
- [90] Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Adsorption of CO<sub>2</sub>-containing gas mixtures over amine-bearing pore-expanded MCM-41 silica: Application for gas purification, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2009) 359-365.
- [91] M.R. Mello, D. Phanon, G.Q. Silveira, P.L. Llewellyn, C.M. Ronconi, Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, 143 (2011) 174-179.

- [92] S. Builes, L.F. Vega, Understanding CO<sub>2</sub> capture in amine-functionalized MCM-41 by molecular simulation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 3017-3024.
- [93] Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, A. Sayari, Amine-bearing mesoporous silica for CO<sub>2</sub> removal from dry and humid air, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 3695-3698.
- [94] S. Kim, J. Ida, V.V. Gulians, Y.S. Lin, Tailoring pore properties of MCM-48 silica for selective adsorption of CO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6287-6293.
- [95] R.A. Khatir, S.S.C. Chuang, Y. Soong, M. Gray, Thermal and chemical stability of regenerable solid amine sorbent for CO<sub>2</sub> capture, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1514-1520.
- [96] J.M. Kim, R. Ryoo, Disintegration of mesoporous structures of MCM-41 and MCM-48 in water, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 17 (1996) 67.
- [97] R.K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- [98] D.-H. Park, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, Enhancement of hydrothermal stability and hydrophobicity of a silica MCM-48 membrane by silylation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 6105-6110.
- [99] A. Sayari, Y. Belmabkhout, Stabilization of amine-containing CO<sub>2</sub> adsorbents: Dramatic effect of water vapor, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 6312-6314.
- [100] F. Rezaei, C.W. Jones, Stability of supported amine adsorbents to SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in postcombustion CO<sub>2</sub> Capture. 1. Single-Component Adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 12192-12201.
- [101] S. Kim, J. Ida, V.V. Gulians, Y.S. Lin, Functionalised mesoporous silica membrane for the separation of carbon dioxide, *International Journal of Environmental Technology and Management*, 4 (2004) 21-31.
- [102] D. Stoltenberg, A. Seidel-Morgenstern, D. Enke, Mesoporous glass membranes as model systems to study gas diffusion through porous media, *Chemical Engineering & Technology*, 34 (2011) 831-836.
- [103] F. Hauler, *Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2010.
- [104] J. Hoffmann, *Innovative Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden für die nasschemische Herstellung von asymmetrischen Gastrennmembranen auf Basis von SiO<sub>2</sub>*, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Jülich, 2013.
- [105] B.E. Yoldas, Alumina sol preparation from alkoxides, *American Ceramic Society Bulletin*, 54 (1975) 289-290.
- [106] A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf, The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 1077-1088.
- [107] A.F.M. Leenaars, A.J. Burggraaf, The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores. 2. The formation of supported membranes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 105 (1985) 27-40.
- [108] Y. Lin, K. de Vries, A. Burggraaf, Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods, *Journal of Materials Science*, 26 (1991) 715-720.
- [109] Y.-S. Lin, A.J. Burggraaf, Preparation and characterization of high-temperature thermally stable alumina composite membrane, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 219-224.



- [110] V.T. Zaspalis, W. Praag, K. Keizer, J.R.H. Ross, A.J. Burggraaf, Synthesis and characterization of primary alumina, titania and binary membranes, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 1023-1035.
- [111] S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, J.-P. Boilot, A new 3D organization of mesopores in oriented CTAB silica films, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 12095-12097.
- [112] N. Anders, D. Enke, Entwicklung neuartiger hierarchisch strukturierter Silika-Membranen für Anwendungen in der Biosensorik, in: G. G., A. Schütze (Eds.) 10. Dresdner Sensor-Symposium TUDpress, Dresden, 2011, pp. 297 - 300.
- [113] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.D. Einicke, D. Enke, Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses, *Chemical Society reviews*, 42 (2013) 3753-3764.
- [114] L.M. Skinner, J.R. Sambles, The Kelvin equation—A review, *Journal of Aerosol Science*, 3 (1972) 199-210.
- [115] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permporometry characterization of microporous ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, 186 (2001) 257-265.
- [116] K. Li, *Ceramic membranes for separation and reaction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2007.
- [117] H. Drescher, L. Reimer, H. Seidel, *Zeitschrift für Angewandte Physik*, 29 (1970) 331.
- [118] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [119] G. Horvath, K. Kawazoe, Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 16 (1983) 470-475.
- [120] J. Le Grange, J. Markham, C. Kurkjian, Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica, *Langmuir*, 9 (1993) 1749-1753.
- [121] E. Asenath Smith, W. Chen, How to prevent the loss of surface functionality derived from aminosilanes, *Langmuir*, 24 (2008) 12405-12409.
- [122] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane, *Langmuir*, 22 (2006) 11142-11147.
- [123] A.Y. Fadeev, T.J. McCarthy, Self-assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: Monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir*, 16 (2000) 7268-7274.
- [124] E. Sayed Ahmed, Characterization of control mesoporous glasses (CPGs) using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.
- [125] R. Krause-Rehberg, S. Sachert, G. Brauer, A. Rogov, K. Noack, EPOS—An intense positron beam project at the ELBE radiation source in Rossendorf, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 3106-3110.
- [126] R. Krause-Rehberg, G. Brauer, M. Jungmann, A. Krille, A. Rogov, K. Noack, Progress of the intense positron beam project EPOS, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 22-24.
- [127] M. Jungmann, J. Haeberle, R. Krause-Rehberg, W. Anwand, M. Butterling, A. Wagner, J.M. Johnson, T.E. Cowan, First Experiments with MePS, *Journal of Physics: Conference Series*, 443 (2013) 012088.
- [128] T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasińska, J. Wawryszczuk, Positronium states in the pores of silica gel, *Chemical Physics*, 230 (1998) 305-315.

- [129] Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S.1021, 1023, 3754), Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes.
- [130] T. Van Gestel, D. Sebold, F. Hauler, W.A. Meulenbergh, H.-P. Buchkremer, Potentialities of microporous membranes for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation in future fossil fuel power plants: Evaluation of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel membranes, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 64-79.
- [131] I. Haas, A. Gedanken, Sonoelectrochemistry of Cu<sup>2+</sup> in the presence of cetyltrimethylammonium bromide: Obtaining CuBr instead of copper, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 1184-1189.
- [132] A.-C. Lee, R.-H. Lin, C.-Y. Yang, M.-H. Lin, W.-Y. Wang, Preparations and characterization of novel photocatalysts with mesoporous titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) via a sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008) 275-280.
- [133] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C.H. Ko, Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (1999) 292-301.
- [134] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures, *Science*, 261 (1993) 1299-1303.
- [135] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (1997) 583-589.
- [136] M.J.B. Souza, A.S. Araujo, A.M.G. Pedrosa, B.A. Marinkovic, P.M. Jardim, E. Morgado Jr, Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy, *Materials Letters*, 60 (2006) 2682-2685.
- [137] P. Llewellyn, 13 – Adsorption by ordered mesoporous materials, in: J.R. F. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin (Eds.) *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Amsterdam, 2014, pp. 529-564.
- [138] M. Jaroniec, J. Choma, M. Kruk, On the applicability of the Horwath-Kawazoe method for pore size analysis of MCM-41 and related mesoporous materials, in: K.K. Unger, G. Kreysa and J.P. Baselt (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 225-234.
- [139] T. Takei, M. Chikazawa, T. Kanazawa, Validity of the Kelvin equation in estimation of small pore size by nitrogen adsorption, *Colloid & Polymer Science*, 275 (1997) 1156-1161.
- [140] A.J. Burggraaf, L. Cot, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, in: A.J. Burggraaf, L. Cot (Eds.) *Membrane Science and Technology*, Elsevier, 1996.
- [141] D. Grosso, F. Babonneau, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, A.R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, An in situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 931-939.
- [142] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, 2004.
- [143] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration:

- Preparation, characterization and chemical stability, *Journal of Membrane Science*, 207 (2002) 73-89.
- [144] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, B. Van der Bruggen, G. Maes, Corrosion properties of alumina and titania NF membranes, *Journal of Membrane Science*, 214 (2003) 21-29.
- [145] J. Schaep, C. Vandecasteele, B. Peeters, J. Luyten, C. Dotremont, D. Roels, Characteristics and retention properties of a mesoporous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane for nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 163 (1999) 229-237.
- [146] I. Voigt, Nanofiltration mit keramischen Membranen, *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005) 559-564.
- [147] H.L. Castricum, R. Kreiter, H.M. van Veen, D.H.A. Blank, J.F. Vente, J.E. ten Elshof, High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability, *Journal of Membrane Science*, 324 (2008) 111-118.
- [148] H.M. van Veen, M.D.A. Rietkerk, D.P. Shanahan, M.M.A. van Tuel, R. Kreiter, H.L. Castricum, J.E. ten Elshof, J.F. Vente, Pushing membrane stability boundaries with HybSi<sup>®</sup> pervaporation membranes, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 124-131.
- [149] G. Lefèvre, M. Duc, P. Lepeut, R. Caplain, M. Fédoroff, Hydration of  $\gamma$ -alumina in water and its effects on surface reactivity, *Langmuir*, 18 (2002) 7530-7537.
- [150] X. Carrier, E. Marceau, J.-F. Lambert, M. Che, Transformations of  $\gamma$ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 429-437.
- [151] K. Wefers, C. Misra, Oxides and hydroxides of aluminum, Alcoa Research Laboratories, 1987.
- [152] J. Weitkamp, R. Gläser, Katalyse, in: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Eds.) Winnacker und Küchler - Chemische Technik, Band 1: Methodische Grundlagen, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [153] C. Dyer, P.J. Hendra, W. Forsling, M. Ranheimer, Surface hydration of aqueous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy—I. Initial results, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 49 (1993) 691-705.
- [154] E. Laiti, P. Persson, L.-O. Öhman, Balance between surface complexation and surface phase transformation at the alumina/water interface, *Langmuir*, 14 (1998) 825-831.
- [155] H. Wijnja, C.P. Schulthess, ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /water interface, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 (1999) 861-872.
- [156] W. McHardy, A. Thomson, Conditions for the formation of bayerite and gibbsite, *Mineralogical Magazine*, 38 (1971) 358-368.
- [157] R.I. Barnhisel, C.I. Rich, Gibbsite, Bayerite, and Nordstrandite formation as affected by anions, pH, and mineral surfaces, *Soil Science Society of America Journal*, 29 (1965) 531-534.
- [158] K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Aluminum Company of America, 1987.
- [159] H. Strunz, E.H. Nickel, Strunz Mineralogical Tables - Chemical-Structural Mineral Classification System, 9 ed., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001.
- [160] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, Handbook of Mineralogy.
- [161] D.K. Nordstrom, The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 298 K, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 (1982) 681-692.

- [162] Silica: Physical behavior, geochemistry & materials applications, P.J. Heaney, C.T. Prewitt, G.V. Gibbs (eds.), Reviews in Mineralogy, 29 (1994).
- [163] M.C. Duke, J.C.D. da Costa, D.D. Do, P.G. Gray, G.Q. Lu, Hydrothermally robust molecular sieve silica for wet gas separation, Advanced Functional Materials, 16 (2006) 1215-1220.
- [164] A. Larbot, J.A. Alary, C. Guizard, L. Cot, J. Gillot, New inorganic ultrafiltration membranes: Preparation and characterisation, International Journal of High Technology Ceramics, 3 (1987) 143-151.
- [165] M.C. Duke, S.J. Pas, A.J. Hill, Y.S. Lin, J.C.D. da Costa, Exposing the molecular sieving architecture of amorphous silica using positron annihilation spectroscopy, Advanced Functional Materials, 18 (2008) 3818-3826.
- [166] S. Dhanekar, S. Jain, Porous silicon biosensor: Current status, Biosensors and Bioelectronics, 41 (2013) 54-64.

## 7 Abkürzungsverzeichnis

8YSZ	mit 8 Mol-% $\text{Y}_2\text{O}_3$ vollstabilisiertes $\text{ZrO}_2$
ALD-CVD	Atomic Layer Deposition - Chemical Vapor Deposition
APDMES	Aminopropyldimethylethoxysilan
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
APTMS	3-aminopropyltrimethoxysilane
BJH	Barrett-Joyner-Halenda (Methode zur Charakterisierung von Mesoporen anhand von Sorptionsisothermen)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CCS	Carbon Capture and Storage
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EISA	Evaporation-Induced Self-Assembly
ELBE	Elektronenbeschleuniger mit hoher Brillanz und geringer Emittanz (Stahlungsquelle am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf)
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
EnBW	Energie Baden-Württemberg AG
FSC	Fixed-Site-Carrier
GC	Gaschromatographie
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
MCM	Mobil Composition of Matter
MEA	Monoethanolamin
METPORE	Nano-structured ceramic and metal supported membranes for gas separation (Verbundprojekt)
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

## Abkürzungsverzeichnis

---

PEO	Polyethylenoxid
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterlektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des Projekts METPORE II. Allen Kollegen gilt ein herzlicher Dank für die schöne Zeit!

Mein besonderer Dank gilt meinen Doktorvätern Prof. Dr. Detlev Stöver und PD Dr. Martin Bram für ihre ausgezeichnete Betreuung. Bei Prof. Dr. Theisen möchte ich mich herzlich für die Übernahme des Drittreferats sowie bei Prof. Dr. Viktor Scherer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Corinna Reetz, Jörn Faul und Kai Wilkner für ihre Unterstützung im Projekt und meiner Masterstudentin Shuo Yang.

Herzlich gedankt sei auch Dr. Wilhelm A. Meulenber, Dr. Stefan Baumann, Dr. Falk Schulze-Küppers, Dr. Mariya Ivanova, Desiree van Holt, Kevin Caspers, Adam Kot, Dr. Daniel Röhrens, Berthold Coenen, Dr. Frank Tietz, Dr. Qianli Ma, Dr. Enkhtsetseg Dashjav, Marie-Theres Gerhards, Volker Bader, Jochen Rippahn, Dr. Norbert H. Menzler, Oliver Büchler, Werner Herzhof, Thomas Keuter, Roxana Pohl, Dr. Georg Mauer, Sigrid Schwartz-Lückge, Dr. Robert Mücke, Rainer Kriescher, Hiltrud Moitroux, Andrea Hilgers, Frank Vondahlen, Dr. Doris Sebold, Dr. Yoo Jung Sohn, Mark Kappertz, Mirko Ziegner, Dr. Stefan Roitsch, Dr. Justinas Palisaitis, Dr. Hans Peter Buchkremer, Gerd Mattonet und dem gesamten Team der Werkstatt, Hannelore Rüther, Vicky Rostin, Marianne Meyer, Marlene Pionke und Stefan Weitz, die alle auf die eine oder andere Art zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Bedanken möchte ich mich auch bei all den externen Kollegen mit denen ich im Laufe der Zeit zusammengearbeitet habe. Bei Prof. Dr. Steven M. Kuznicki dafür, dass er meinen Aufenthalt an der University of Alberta ermöglichte sowie bei Dr. An Weizhu und Omar Zarro für die Betreuung vor Ort. Bei Dr. Holger Dörr und Michael Kunert vom Karlsruher Institut für Technologie bedanke ich mich für die Durchführung von Gaspermeationsmessungen. Prof. Dr. Dirk Enke und Nicole Anders von der Universität Leipzig sei für die Zusammenarbeit im Bereich der Aminofunktionalisierung gedankt. Danken möchte ich auch Prof. Dr. Reinhard Krause-Rehberg von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Maik Butterling vom Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf für ihre Unterstützung bei der Positronenspektroskopie. Ein ganz spezieller Dank geht an das Dickpoposchaf und alle Mitglieder der DPPS.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Doktorandenkollegen Dr. Andreas Hospach, Dr. Sebastian Vieweger, Dr. Jan Hoffmann und Dr. Martin Bitzer für ihre freundschaftliche Verbundenheit und Unterstützung.

Der größte Dank gilt jedoch meinen Eltern und Geschwistern sowie meiner Frau Linnan Du.





Band / Volume 223

**Analyse der Lichtstreuung zur Textur-Optimierung von Zinkoxid-Frontkontakten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**

G. Jost (2014), viii, 203 pp

ISBN: 978-3-89336-978-2

Band / Volume 224

**Luftgestützte Messung von HOx-Radikalkonzentrationen mittels Laser-induzierter Fluoreszenz auf einem Zeppelin NT: Untersuchung der atmosphärischen Oxidationsstärke der unteren Troposphäre**

S. Gomm (2014), 5, iii, 205 pp

ISBN: 978-3-89336-981-2

Band / Volume 225

**Sorption, Transformation and Transport of Sulfadiazine in a loess and a sandy Soil**

S. Sittig (2014), v, 121 pp

ISBN: 978-3-89336-982-9

Band / Volume 226

**A Lagrangian transport core for the simulation of stratospheric trace species in a Chemistry Climate Model**

C. M. Hoppe (2014), vi, 112 pp

ISBN: 978-3-89336-984-3

Band / Volume 227

**Einfluss der Probengröße und der Kornorientierung auf die Lebensdauer einer polykristallinen Ni-Basislegierung bei LCF- Beanspruchung**

T. Seibel (2014), II, 131 pp

ISBN: 978-3-89336-986-7

Band / Volume 228

**Implementation of capillary electromigrative separation techniques coupled to mass spectrometry in forensic and biological science**

T. N. Posch (2014), 264 pp

ISBN: 978-3-89336-987-4

Band / Volume 229

**Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**

C. Ehlers (2014), VII, 136 pp

ISBN: 978-3-89336-989-8

Band / Volume 230

**Data Processing and Trace Gas Retrievals for the GLORIA Limb Sounder**

T. Guggenmoser (2014), xi, 111, XXVI

ISBN: 978-3-89336-993-5

Band / Volume 231

**Assessment of Laser Induced Ablation Spectroscopy (LIAS) as a method for quantitative in situ surface diagnostic in plasma environments**

N. Gierse (2014), 199 pp

ISBN: 978-3-89336-994-2

Band / Volume 232

**Lattice-Boltzmann-Simulation in faserbasierten Mikrostrukturen**

J. P. Brinkmann (2014), viii, 129 pp

ISBN: 978-3-89336-995-9

Band / Volume 233

**Numerische Simulationen von Abfallgebinden aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen**

S. Schneider (2014), 201 pp

ISBN: 978-3-89336-998-0

Band / Volume 234

**Materials for Advanced Power Engineering 2014**

J. Lecomte-Beckers, O. Dedry, J. Oakey, B. Kuhn (Ed.)

(2014), xxi, 930, viii pp

ISBN: 978-3-95806-000-5

Band / Volume 235

**Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden**

Ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen

G. Modolo (2014), 291 pp

ISBN: 978-3-95806-005-0

Band / Volume 236

**Keramische Membranen für die H<sub>2</sub>-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren**

D. van Holt (2014), IV, 169 pp

ISBN: 978-3-95806-007-4

Band / Volume 237

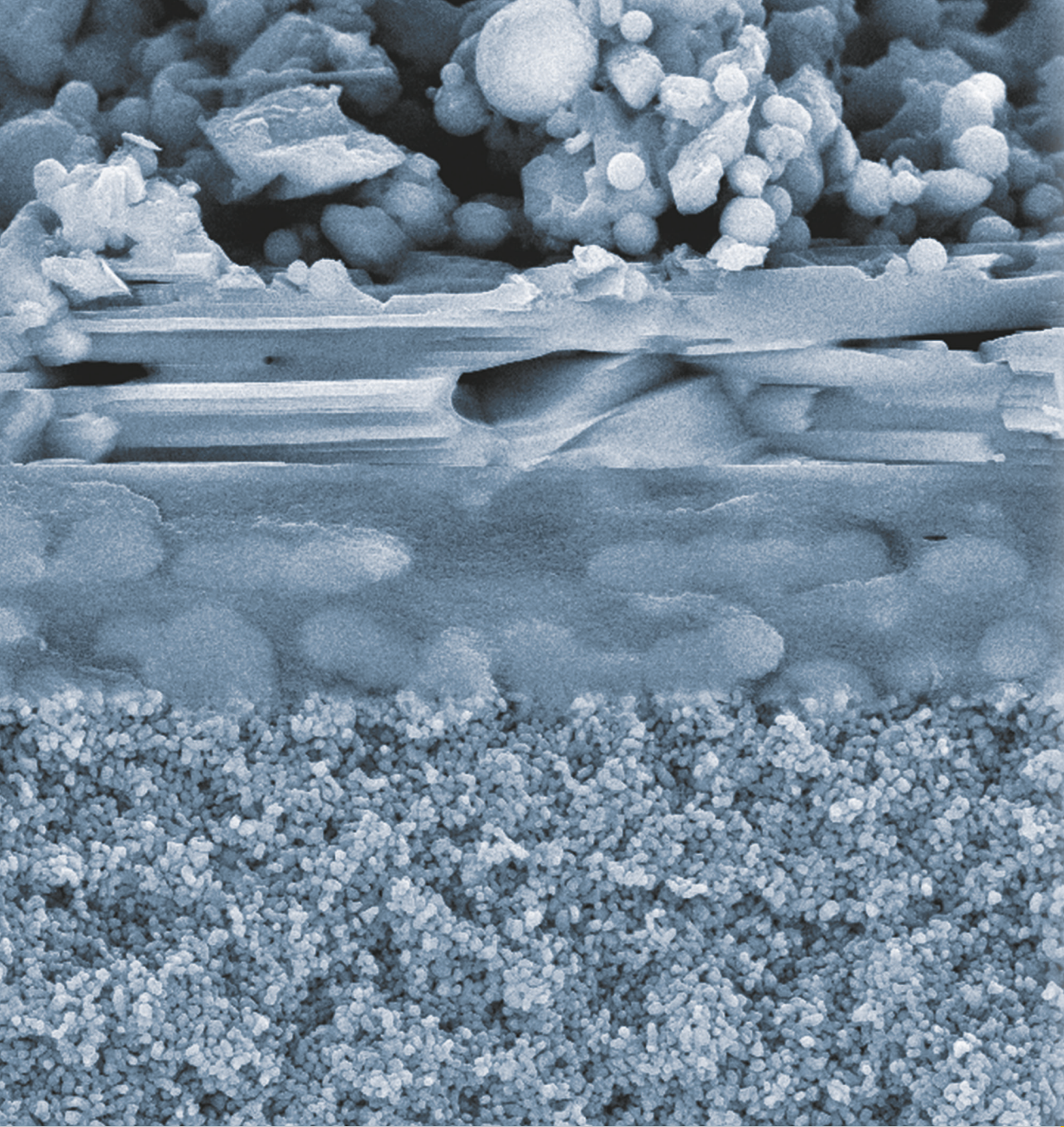
**Entwicklung von porösen Silica-Membranen zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Rauchgas fossil befeuerter Kraftwerke**

J. S. Eiberger (2014), II, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-008-1

Weitere *Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich* unter  
<http://www.zbw1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>





**Energie & Umwelt / Energy & Environment**  
**Band / Volume 237**  
**ISBN 978-3-95806-008-1**